



HAL
open science

Caractérisation de perfluorocarbones (C F , PFCs) par spectrométrie de masse et spectroscopie VUV

Suzie Douix

► **To cite this version:**

Suzie Douix. Caractérisation de perfluorocarbones (C F , PFCs) par spectrométrie de masse et spectroscopie VUV. Chimie analytique. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS523 . tel-02003271

HAL Id: tel-02003271

<https://theses.hal.science/tel-02003271>

Submitted on 1 Feb 2019

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.

Caractérisation de perfluorocarbones (C_xF_y , PFCs) par spectrométrie de masse et spectroscopie VUV

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°572 Ondes et matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Saint Aubin, le 30 novembre 2018 par :

Suzie Douix

Composition du Jury :

Anne Zehnacker Directeur de recherche, Université Paris Sud (Institut des Sciences moléculaires)	Présidente
Rodolphe Antoine Directeur de recherche, Université Lyon I (Institut Lumière Matière)	Rapporteur
Martin Schwell Professeur des Universités, Université Paris Est-Créteil (Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques)	Rapporteur
Debora Scuderi Maître de conférences, Université Paris Sud (Laboratoire de Chimie Physique)	Examineur
Alexandre Giuliani Ingénieur de recherche Synchrotron Soleil, Saint Aubin	Directeur de thèse
Héloïse Dossmann Maître de conférences, Sorbonne Université Institut Parisien de Chimie Moléculaire	Co-Directrice de thèse

LISTE DES TABLEAUX	5
LISTE DES ABREVIATIONS	6
LISTE DES FIGURES	8
INTRODUCTION GENERALE.....	13
CHAPITRE I. CHIMIE ATMOSPHERIQUE ET POLLUTION DE L’AIR.....	16
I. COMPOSITION DE L’ATMOSPHERE	16
I.1. <i>La troposphère.....</i>	17
I.2. <i>La stratosphère.....</i>	18
I.3. <i>La mésosphère.....</i>	19
I.4. <i>La thermosphère.....</i>	19
I.5. <i>L’exosphère.....</i>	19
II. POLLUTION ATMOSPHERIQUE.....	19
II.1. <i>Ozone atmosphérique</i>	19
II.2. <i>L’effet de serre.....</i>	20
II.3. <i>Appauvrissement de la couche d’ozone</i>	24
III. PROCESSUS DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE	27
III.1. <i>Pouvoir oxydant de la troposphère</i>	27
III.2. <i>Photodissociation.....</i>	32
CHAPITRE II. SACO ET PFC.....	35
I. SUBSTANCES APPAUVRISANT LA COUCHE D’OZONE	35
I.1. <i>Présentation des composés</i>	35
I.2. <i>Durée de vie atmosphérique.....</i>	40
I.3. <i>Mise en place de réglementation.....</i>	40
I.4. <i>Stock et émissions actuels</i>	41
II. COMPOSES PERFLUORES	43
II.1. <i>Identité et classement des perfluorocarbones</i>	43
II.2. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	44
II.3. <i>Utilisation industrielle et domestique.....</i>	45
III. REJETS DANS L’ENVIRONNEMENT	46
III.1. <i>Les sulfonates d’alkyles perfluorés (PFASs).....</i>	46
III.2. <i>Les carboxylates d’alkyles perfluorés (PFCAs).....</i>	47
IV. IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES PFCs.....	53
IV.1. <i>Concentration dans l’environnement.....</i>	53
IV.2. <i>Comportement dans l’environnement.....</i>	55

IV.3.	<i>Impact sur l'homme</i>	58
V.	PRESENTATION DU SUJET DE LA THESE & JUSTIFICATION DU CHOIX DES CIBLES ³⁴	58
V.1.	<i>Présentation du sujet de thèse</i>	58
V.2.	<i>Caractéristiques du PFOS</i>	59
V.3.	<i>Caractéristique du PFOA</i>	64
CHAPITRE III. SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE - CONCEPTS ET METHODES		68
I.	GENERALITES	68
I.1.	<i>Équation de Schrödinger</i>	68
I.2.	<i>Approximation Born-Oppenheimer</i>	69
I.3.	<i>Approximation orbitale</i>	70
II.	STRUCTURE MOLECULAIRE	71
II.1.	<i>Organisation d'une molécule</i>	71
II.2.	<i>Nature des états excités</i>	74
II.3.	<i>Théorème de Koopmans</i>	76
III.	SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE	77
III.1.	<i>Section efficace de photoabsorption</i>	77
III.2.	<i>Transitions électroniques</i>	77
III.3.	<i>Processus de relaxations</i>	82
IV.	CONCLUSION	84
CHAPITRE IV. METHODES		85
I.	PHOTOABSORPTION.....	85
I.1.	<i>Spectrophotométrie</i>	85
II.	SPECTROSCOPIE D'ACTION	88
III.	SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM	89
III.1.	<i>Concept</i>	89
III.2.	<i>Dissociation induite par collision (CID)</i>	89
III.3.	<i>Dissociation par détachement d'électrons (EDD)</i>	90
III.4.	<i>Activations photoniques</i>	94
IV.	SPECTROSCOPIE D'ION PAR ABSORPTION DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON	97
IV.1.	<i>Rayonnement synchrotron</i>	97
IV.2.	<i>Synchrotron radiation for tandem mass spectrometry : l'expérience SRMS2</i>	107
IV.3.	<i>Multi-analysis Ion Apparatus : l'expérience MAIA</i>	116
V.	CONCLUSION	120
CHAPITRE V. MESURES DES SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTOIONISATION DU C₆₀		121
I.	INTRODUCTION.....	121

II.	DETERMINATION SECTIONS EFFICACES ABSOLUES EN PIEGE A IONS	121
III.	MATERIEL ET METHODES.....	124
III.1.	<i>Merged beams</i>	124
III.2.	<i>Piège à ion</i>	124
III.3.	<i>Calculs rt-TDDFT</i>	127
IV.	RESULTATS.....	127
IV.1.	<i>Sections efficaces absolues : théorie et expériences</i>	127
IV.2.	<i>Explication désaccord résultats expérimentaux et théorie</i>	130
V.	CONCLUSION	133
CHAPITRE VI. SPECTROSCOPIE D'ACTION DES PFCs.....		134
I.	MESURES DE SECTION EFFICACES ABSOLUES	134
I.1.	<i>Importance mesures sections absolues en chimie atmosphérique</i>	134
I.2.	<i>Besoin pour composés PFCs</i>	134
II.	LE PFOA.....	134
II.1.	<i>L'anion PFOA</i>	134
II.2.	<i>Matériels et méthodes</i>	135
II.3.	<i>Résultats du PFOA</i>	136
II.4.	<i>Conclusion partielle</i>	147
III.	LE PFOS	148
III.1.	<i>L'anion PFOS</i>	148
III.2.	<i>Matériel et méthodes</i>	148
III.3.	<i>Résultats</i>	148
III.4.	<i>Conclusion partielle</i>	161
IV.	CALCULS DE DUREE DE VIE ATMOSPHERIQUE	162
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		163
ANNEXE A : METHODES DE CALCULS HF ET « POST HF ».....		165
I.	METHODE DE HARTREE-FOCK	165
II.	LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	167
II.1.	<i>Principe</i>	168
II.2.	<i>La densité électronique</i>	168
II.3.	<i>Approche de Kohn et Sham (KS)</i>	169
II.4.	<i>Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation</i>	169
II.5.	<i>Limites DFT</i>	172
II.6.	<i>Utilisation DFT</i>	172
III.	CONCLUSION	172

ANNEXE B : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DEPENDANTE DU TEMPS (TDDFT)	173
I. PRINCIPE	173
II. RT-TDDFT	174
III. CONCLUSION	174
ANNEXE C : FORCE D’OSCILLATEURS.....	175
BIBLIOGRAPHIE	177

Liste des tableaux

TABLEAU I-1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES PRINCIPAUX GAZ A L'ORIGINE DE L'EFFET DE SERRE ET LEUR PRG RESPECTIFS	23
TABLEAU II-1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS SACO AINSI QUE LEUR POTENTIEL DE DESTRUCTION DE L'OZONE ET DE RECHAUFFEMENT DE LA PLANETE ^{1,11}	36
TABLEAU II-2 : TABLEAU RECAPITULATIF DES SOURCES DE CONTAMINATIONS DIRECTES ET REJETS ENVIRONNEMENTAUX ESTIMES DU PFOA ET PFOSS, AINSI QUE DES DERIVES	50
TABLEAU II-3 : TABLEAU RECAPITULATIF DES SOURCES DE CONTAMINATIONS INDIRECTES ET REJETS ENVIRONNEMENTAUX ESTIMES DU PFCA ET PFAS	52
TABLEAU II-4: IDENTITE DE LA SUBSTANCE PFOS ET DE SES SELS	59
TABLEAU II-5 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE PERFLUOROOCANE SULFONIQUE, ET DE SES SELS	61
TABLEAU II-6 : IDENTITE DE LA SUBSTANCE PFOA	64
TABLEAU II-7 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE PERFLUOROOCANOÏQUE (PFOA) - C ₈ HF ₁₅ O ₂	64
TABLEAU II-8 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE PERFLUOROOCANOATE D'AMMONIUM - C ₈ H ₄ F ₁₅ NO ₂	65
TABLEAU VI-1 : FORMULE DEVELOPEE ET RAPPORT M/Z POUR LES DEUX SERIES D'IONS FRAGMENT C _N F _{2N+1} ET C _N F _{2N-1}	139
TABLEAU VI-2 : ENERGIE ELECTRONIQUE ET ZPE OBTENUS PAR THEORIE AU NIVEAU M06-2X/AUG-CC-PVDZ DES FRAGMENTS C _N F _{2N-1} OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOA-H] ⁻ .	140
TABLEAU VI-3 : SERIES DES IONS FORMES A PARTIR DE L'ANION PFOS	150
TABLEAU VI-4 : ENERGIE ELECTRONIQUE ET ZPE OBTENUS PAR THEORIE AU NIVEAU M06-2X / AUG-CC-PVDZ DES FRAGMENTS OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H] ⁻ .	151
TABLEAU VI-5 : <i>ENERGIE ELECTRONIQUE ET ZPE OBTENUS PAR THEORIE AU NIVEAU M06-2X / AUG-CC-PVDZ DES DIFFERENTS ISOMERES M/Z 461 OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H]⁻.</i>	153
TABLEAU VI-6 : ENERGIE ELECTRONIQUE ET ZPE OBTENUS PAR THEORIE AU NIVEAU M06-2X / AUG-CC-PVDZ DES DIFFERENTS SUTRCTURE POUR M/Z 411 OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H] ⁻ .	154
TABLEAU VI-7 : NTO DE TRANSITIONS CARACTERISTIQUES. LES NUMEROS DES TRANSITIONS SONT ISSUS DU SPECTRE TDDFT. L'ENERGIE D'EXCITATION (EV) ET LES FORCES D'OSCILLATEURS SONT INDIQUEES ENTRE PARENTHESES.	159

Liste des abréviations

ADE : Energie de Détachement Adiabatique

AFFF : Aqueous film-forming foams

APPI : Atmospheric Pressure Photoionisation

CFCs: Chlorofluorocarbures

CID : Collision-Induced Dissociation

CMCs : Concentration Micellaire Critique

DESIRS : Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DISCO : Dichroïsme, Imagerie, Spectrométrie de masse pour la Chimie et la biologie

ECR : Résonance Cyclotronique Electronique

ECD : Electron Capture Dissociation

EDD : Electron Detachment Dissociation

ECF fluoration électrochimique

EI : Impact Electronique

ELL : Extraction liquide-liquide

EPA : Environmental Protection Agency

ESI: Source d'Ionisation Electrospray

FT-OH : Fluoro-télomères d'alcool

FTS : Spectroscopie à Transformée de Fourier

GEA : approximation du gradient généralisé

HCFCs: Hydrochlorofluorocarbures

HF: Hartree-Fock

ICR : Ion Cyclotron Resonance

IRMPD : Infrared Multi-Photon Dissociation

LCAO : Linear Combinaison of Atomic Orbitals

LDA : Approximation de la Densité Locale

LSDA : Approximation de la densité locale Spin

mGGA : méta-GGA

ODS : Ozone-Depleting Substances

OM : orbitale moléculaire

PFC: Perfluorocarbones

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFOF : fluorure de pentadécafluorooctyle

PFOS : Acide perfluorooctanesulfonique

POP: Polluant organique persistant

POSF : Fluorure de Perfluorooctanesulfonyle

PRG : Potentiel Réchauffement Global

SPE : Extraction sur phase solide

PD : Densité de Puissance

PI : Photolionisation

PLEIADES : Polarized Light source for Electron and Ion Analysis from Diluted Excited Species

SACO : Substances Appauvrissant la Couche d'Ozone

US EPA : Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis

RS : Rayonnement Synchrotron

SCF : Self-Consistent Field

TDDFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps

TIY : Total Ion Yield

VUV : Vacuum UltraViolet

Liste des figures

FIGURE I-1: LES DIFFERENTES COUCHES DE L'ATMOSPHERE AINSI QUE LES VARIATIONS DE TEMPERATURE EN FONCTION DE L'ALTITUDE. SOURCE : MORIN ⁴	17
FIGURE I-2: PRINCIPE D'UNE CELLULE DE CONVECTION ET MODELE DE CIRCULATION DES MASSES D'AIR DANS LA TROPOSPHERE. SOURCE : MINISTERE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ⁵	18
FIGURE I-3 : L'OZONE DANS L'ATMOSPHERE. L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OZONE VARIE EN FONCTION DE L'ALTITUDE. LA PLUPART DE L'OZONE STRATOSPHERIQUE RESIDE DANS LA « COUCHE D'OZONE ». L'AUGMENTATION DE LA QUANTITE D'OZONE AU NIVEAU DE LA SURFACE PROVIENT DE LA POLLUTION HUMAINE. SOURCE : FAHEY ¹	20
FIGURE I-4 : FIGURE REPRESENTANT L'ESTIMATION DE LA MOYENNE ANNUELLE ET MONDIALE DU BILAN ENERGETIQUE DE LA TERRE. LES CHIFFRES SONT EXPRIMES EN WATTS PAR METRE CARRE DE CHAQUE FLUX D'ENERGIE REPRESENTE. SOURCE : KIEHL ⁹	21
FIGURE I-5 : DISTRIBUTION DU RAYONNEMENT DU SOLEIL ET DE LA TERRE ET REPRESENTATION SIMPLIFIEE DE L'ABSORPTION PAR LES GAZ A EFFET DE SERRE. SOURCE : SADOURNY ¹⁰	22
FIGURE I-6 : A) ABSORPTION PAR LES GAZ A EFFET DE SERRE DITS NATURELS B) ABSORPTION PAR DES GAZ A EFFET DE SERRE INDUSTRIELS, LES HALOCARBURES HCFC-22, CFC12 ET HFC-134A DANS LA FENETRE ATMOSPHERIQUE INFRAROUGE (REGIONS OU CO ₂ , H ₂ O, O ₃ , CH ₄ ET N ₂ O N'ABSORBENT PAS) SOURCE : PRESERVATION DE LA COUCHE D'OZONE ET DU SYSTEME CLIMATIQUE PLANETAIRE ¹¹	23
FIGURE I-7 : PROTECTION UV PAR LA COUCHE D'OZONE. LES RAYONNEMENTS UVB PROVENANT DU SOLEIL SONT FORTEMENT ABSORBES PAR LA COUCHE D'OZONE. LA DIMINUTION DE CETTE COUCHE ENTRAINE UNE AUGMENTATION DE LA QUANTITE D'UV-B ATTEIGNANT LA SURFACE DE LA TERRE.	26
FIGURE I-8 : ÉVOLUTION DE LA COUCHE D'OZONE ENTRE 1964 ET 1980 ¹	26
FIGURE I-9 : REPRESENTATION DE LA DEPENDANCE DU FLUX ACTINIQUE EN FONCTION DE L'ALTITUDE.	33
FIGURE II-1 : FIGURE ILLUSTRANT LES EMISSIONS DES DIFFERENTS SACO ET LEUR INFLUENCE CLIMATIQUE ¹¹	40
FIGURE II-2 : STRUCTURE DU COMPOSE PERFLUROHEXANE	43
FIGURE II-3 : SCHEMA DES PERFLUROCARBONES	44
FIGURE II-4 : STRUCTURE DEVELOPPEE DE L'ACIDE PERFLUROOCTANE SULFONIQUE(PFOS) C ₈ HF ₁₇ SO ₂ OH	46
FIGURE II-13 : STRUCTURE DEVELOPPEE DE L'ACIDE PERFLUROOCTANOÏQUE (PFOA) C ₈ HF ₁₅ O ₂	47
FIGURE II-15: DENOMINATION DE L'ACIDE PERFLUROOCTANE SULFONIQUE SELON LE REGLEMENT CLP	63
FIGURE II-15 : DENOMINATION DE L'ACIDE PERFLUROOCTANOÏQUE SELON LE REGLEMENT CLP	66
FIGURE III-1 : ÉVOLUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE EN FONCTION DE LA DISTANCE ENTRE 2 ATOMES D'HYDROGENE	71
FIGURE III-2 : DIFFERENTS TYPE DE RECOUVREMENT ENTRE OA	73
FIGURE III-3 : DIAGRAMME MOLECULAIRE A) DU DIBORE B) DE LIF	74
FIGURE III-4 : REGIONS SPECTRALES ATTENDUES POUR LES TRANSITIONS DE VALENCE ET DE RYDBERG	76

FIGURE III-5 : DIAGRAMME D'ENERGIE D'UNE MOLECULE	78
FIGURE III-6 : DIAGRAMME D'ENERGIE REPRESENTANT LE PRINCIPE D'IONISATION VERTICALE ET ADIABATIQUE	79
FIGURE III-7 : COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE REPRESENTEE POUR A) PHOTOIONISATION D'UNE ESPECE NEUTRE, B) PHOTODETACHEMENT D'UN ANION CHARGE NEGATIVEMENT C) PHOTODETACHEMENT D'UN POLYANION DE CHARGE N- SOURCE : WANG ¹⁰⁷	80
FIGURE III-8 : COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE POUR UNE MOLECULE DIATOMIQUE DU NIVEAU FONDAMENTAL Σ ET D'UN NIVEAU EXCITE Π	81
FIGURE III-9 : COURBES DE POTENTIEL Σ ET Π TRAVERSE PAR UN ETAT REPULSIF POUR UNE MOLECULE DIATOMIQUE	81
FIGURE III-10: MECANISME DE DISSOCIATION A PARTIR DE L'ETAT FONDAMENTAL	82
FIGURE III-11 : DIAGRAMME DE PERRIN-JABLONSKI	83
FIGURE IV-1 : SCHEMA DU PROCESSUS DE PHOTOABSORPTION	85
FIGURE IV-2 : A) SPECTROPHOTOMETRE ANALYTIK JENA SPECORD® 210 B) SCHEMA DU PRINCIPE D'UN SPECTROPHOTOMETRE DOUBLE FAISCEAU. SOURCE : TABOUCHE ¹¹⁰	88
FIGURE IV-3 : OBTENTION D'UN SPECTRE DE MASSE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER DU COURANT DU MOUVEMENT DES IONS DANS LA CELLULE ICR. SOURCE : MSLAB ¹¹⁷	92
FIGURE IV-4 : SPECTROMETRE DE MASSE BRUKER SOLARIX XR EQUIPE D'UNE SOURCE ICR ET D'UN AIMANT SUPRACONDUCTEUR DE 9.4 TESLA	92
FIGURE IV-5 : SCHEMA DU FT-ICR BRUKER SOLARIX XR, DE LA SOURCE ELECTROSPRAY A LA CELLULE ICR PARACELL (D'APRES LA DOCUMENTATION DE BRUKER)	93
FIGURE IV-6 : SCHEMA D'UN SYSTEME D'INJECTION DES ELECTRONS DANS LA CELLULE ICR	94
FIGURE IV-7 : CONFIGURATION DE LA CATHODE	94
FIGURE IV-8 : SCHEMA DU SYNCHROTRON SOLEIL ET DE LA CIRCULATION DES ELECTRONS A PARTIR DU CANON A ELECTRONS JUSQU'AUX LIGNES DE LUMIERE	98
FIGURE IV-9 : SCHEMA D'UN ELEMENT MAGNETIQUE D'INSERTION	99
FIGURE IV-10 : TRAJECTOIRE DES ELECTRONS PAR RAPPORT LA DIVERGENCE NATURELLE DU FLUX DE PHOTONS POUR	100
FIGURE IV-11 : SPECTRE DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON	100
FIGURE IV-12 : SCHEMA D'ORGANISATION D'UNE LIGNE DE LUMIERE	101
FIGURE IV-13 : POSITIONNEMENT DES LIGNES DE LUMIERE AU SEIN DU SYNCHROTRON SOLEIL	102
FIGURE IV-14 : SCHEMA DE L'ONDULEUR MAGNETIQUE OPHELIE 2 A POLARISATION VARIABLE. LES TROIS SERIES DE BOBINES GENERENT DES CHAMPS MAGNETIQUES HORIZONTAUX, VERTICAUX ET DEPHASES. LES DIMENSIONS SONT EN MM. SOURCE : NAHON ET AL. ¹²⁴	103
FIGURE IV-15 : DISPOSITION OPTIQUE DE LA LIGNE DESIRS. EN HAUT : VUE DE COTE ET EN BAS : VUE DE HAUT. LES RAYONS DESSINES EN COULEUR ROUGE ET VERT CORRESPONDENT AU FAISCEAU BLANC NON	

DISPERSE (OU FAISCEAU MONOCHROME). ENS : FENTE D'ENTREE, EXS : FENTE DE SORTIE, MX : MIROIR, 4QPD : PHOTODIODE	104
FIGURE IV-16 : FLUX DE PHOTONS SUR LA GAMME OBTENUS EN FONCTION DE DIFFERENTS FILTRES UTILISES. FILTRE A GAZ REMPLI D'ARGON (--) : 8-16 EV, DE XENON (--) : 6-12 EV, INTRODUCTION D'UNE LAME SUPRASIL (--) : 4-7.2 EV OU FILTRE VIDE (--) : 16 A 20 EV	105
FIGURE IV-17 : SCHEMA DESCRIPTIF DE LA LIGNE DE LUMIERE PLEIADES DU SYNCHROTRON SOLEIL.	106
FIGURE IV-18 : SCHEMA D'UNE SOURCE ELECTROSPRAY : DE LA ZONE DE DESOLVATATION A LA ZONE DE TRANSFERT D'IONS CHARGES ¹¹⁵	108
FIGURE IV-19 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE DE	109
FIGURE IV-20 : A) SCHEMA ET B) PHOTO DE LA SOURCE APPI SOURCE : THERMO SCIENTIFIC ¹³⁶	111
FIGURE IV-21 : SCHEMA DU SPECTROMETRE DE MASSE DE TYPE LTQ XL.	111
FIGURE IV-22 : SCHEMA DU PIEGE A ION LINEAIRE 2D. LE DETECTEUR EST PLACE FACE A LA SECTION CENTRALE PAR LAQUELLE LES IONS SONT EJECTES	112
FIGURE IV-23 : SCHEMA D'APPLICATION DES TENSIONS A) CONTINUES, B) DE PIEGEAGE RF ET C) ALTERNATIVE, NECESSAIRE AU FONCTIONNEMENT DU PIEGE A IONS 2D. SOURCE : SCHWARTZ ET AL. ¹³⁷	112
FIGURE IV-24 : SCHEMA DU COUPLAGE DU PIEGE A IONS LINEAIRE AVEC LA LIGNE DESIRS	113
FIGURE IV-25 : SCHEMA DE LA CHAMBRE DE POMPAGE DIFFERENTIEL ENTRE LE PIEGE A IONS ET LA LIGNE DE LUMIERE	114
FIGURE IV-26 : PHOTO ET SCHEMA DE LA PHOTODIODE AXUV100; INTERNATIONAL RADIATION DETECTORS	114
FIGURE IV-27 : SOURCE D'IONS A RESONANCE CYCLOTRONIQUE ELECTRONIQUE (ECRIS). L'INJECTION DES IONS (PAR LA DROITE) DANS LA CHAMBRE A PLASMA EST REALISEE PAR UNE ENTREE DE GAZ POUR LES ECHANTILLONS GAZEUX OU UN MICRO FOUR POUR LES ECHANTILLONS SOLIDES. LE CHAUFFAGE DU PLASMA EST EFFECTUEE PAR INJECTION D'ONDES RADIOFREQUENCES (RF). L'EXTRACTION DES IONS DE LA SOURCE EST EFFECTUEE EN APPLIQUANT UN POTENTIEL D'ACCELERATION ENTRE L'ELECTRODE DE PLASMA ET L'ELECTRODE D'EXTRACTION A LA TERRE.	117
FIGURE IV-28 : SCHEMA GENERAL DE LA CONFIGURATION MAIA DANS LA CONFIGURATION UTILISEE POUR LA DETERMINATION DES SECTIONS EFFICACES ABSOLUES. ECRIS: SOURCE D'IONS, E: LENTILLE EINZEL, S: FENTES DE COLLIMATION, ED: DEFLECTEUR ELECTROSTATIQUE, IR: REGION D'INTERACTION, EQ: QUADRIPOLE ELECTROSTATIQUE, SR: RAYONNEMENT SYNCHROTRON, PD : PHOTODIODE CALIBREE.	117
FIGURE IV-29 DETECTEUR DE PHOTOIONS CONSTITUE DE DEUX JEUX DE MICRO-CANAU (DETECTEURS 1 ET 2) EQUIPES D'UN ECRAN PHOSPHORESCENT. L'INSERT MONTRE L'IMAGE DU FAISCEAU DE PHOTOION OBSERVE SUR LE DETECTEUR 1.	118
FIGURE IV-30 : VARIATION DE LA SECTION DE PHOTOIONISATION DE L'ION HE + EN FONCTION DE L'ENERGIE DE PHOTONS. POINTS BLEUS : MESURES EXPERIMENTALES, LIGNE VERTE : RESULTATS THEORIQUES ¹³⁸	120
FIGURE V-1 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE L'ION C60 + EXPERIMENTALE (O) ET THEORIQUE TDLA (--),	123

FIGURE V-2 : IMAGE DU FAISCEAU A 25 EV POUR 200 μM DE FENTE DE SORTIE. LA COURBE POINTILLEE ROUGE REPRESENTE LE CONTOUR DU FAISCEAU POUR UN NIVEAU DE SEUIL DE 85%. LES PROFILS DU FAISCEAU SELON LES DEUX COUPES VERTICALES ET HORIZONTALES (EN BLEUE) SONT PRESENTES A GAUCHE ET EN DESSOUS DE L'IMAGE.	125
FIGURE V-3 : SURFACE DU FAISCEAU EN CM^2 EN FONCTION DE L'ENERGIE DES PHOTONS POUR UNE OUVERTURE DES FENTES DE SORTIE DE 70 μM .	125
FIGURE V-4 : FLUX ET BRILLANCE DU FAISCEAU DESIRS.	126
FIGURE V-5 : VARIATION DU GAIN DU SYSTEME DE DETECTION POUR DIFFERENTS IONS	126
FIGURE V-6 : RESULTATS DE SECTIONS EFFICACES DE PHOTOIONISATION DU NEUTRE C_{60} ET DE L'ION C_{60}^+ OBTENUS EN UTILISANT LA TECHNIQUE DU PIEGE A IONS (--), LA TECHNIQUE « MERGED BEAMS » (\bullet) (--) ¹³⁷ , ET PAR PHOTOIONISATION POUR LE NEUTRE (O) ¹³⁸ .	127
FIGURE V-7 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES THEORIQUES OBTENUES PAR RT-TDDFT POUR LE NEUTRE (--) ET LE CATION (--), ET PAR EXPERIENCE POUR LE NEUTRE (O) ¹⁴²	130
FIGURE V-8 : SPECTRES DE MASSE DES IONS C_{60}^+ FORMES PAR A) LA SOURCE ECR INSTALLEE SUR LA TECHNIQUE DU « MERGED BEAM » B) LA SOURCE APPI INSTALLEE SUR LA TECHNIQUE DU PIEGE A IONS.	131
FIGURE V-9 : SPECTRE THEORIQUE DE PHOTOABSORPTION RT-TDDFT POUR C_{60}^+ POUR UN ETALEMENT GAUSSIEN DES OCCUPATIONS DE 0, 30 A 200 EV. L'ENCART MONTRE LES SECTIONS EFFICACES DE PHOTOABSORPTION MOYENNEES DANS LA GAMME 20-24 EV EN FONCTION DE L'ENERGIE INTERNE.	132
FIGURE VI-1 : SPECTRE DE MASSE DE L'ION $[\text{PFOA-H}]^+$ APRES ACTIVATION A 8 EV (155 NM)	137
FIGURE VI-2 : SPECTRE DU PFOA OBTENU PAR ACTIVATION EDD (ACCUMULATION DE 500 SCANS).	138
FIGURE VI-3 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION DES FRAGMENTS ISSUS DE LA SERIE DES A) $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ ET B) $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$.	138
FIGURE VI-4 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION TOTALE ET DE PHOTODETACHEMENT DANS LA GAMME 6 A 12 EV. PAR SOUCI DE CLARTE, LA SECTION EFFICACE DE PHOTODISSOCIATION A ETE MULTIPLIEE PAR UN FACTEUR 4.	139
FIGURE VI-5 : STRUCTURES CYCLIQUES ET LINEAIRES LES PLUS STABLES DES FRAGMENTS $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$	141
FIGURE VI-6 : COMPARAISON DU SPECTRE DE PSEUDO-ABSORPTION DES IONS EN PHASE GAZEUSE (COURBE ROSE) ET DU SPECTRE DE PHOTOABSORPTION EN PHASE LIQUIDE (COURBE NOIRE). LES FORCES D'OSCILLATEUR OBTENUS PAR CALCULS TDDFT M06-2X SONT REPRESENTEES EN GRIS.	142
FIGURE VI-7 : SPECTRE UV/VISIBLE OBTENU PAR CALCULS TDDFT. CHAQUE TRAIT REPRESENTE UNE EXCITATION ELECTRONIQUE, AVEC LE NUMERO DE LA TRANSITION INDIQUE AU-DESSUS.	143
FIGURE VI-8 : NTO DE TRANSITIONS CARACTERISTIQUES. LES NUMEROS DES TRANSITIONS SONT ISSUS DU SPECTRE TDDFT. L'ENERGIE D'EXCITATION (EV) ET LES FORCES D'OSCILLATEURS SONT INDIQUEES ENTRE PARENTHESES.	145
FIGURE VI-9 : SPECTRE DE MASSE DE L'ION $[\text{PFOS-H}]^+$ APRES ACTIVATION A 9 EV (138 NM).	149
FIGURE VI-10 : SPECTRE DE MASSE DE L'ION $[\text{PFOS-H}]^+$ APRES ACTIVATION A 14.6 EV (85 NM).	149

FIGURE VI-11 : STRUCTURES LINEAIRES ET CYCLIQUES DES FRAGMENTS LES PLUS STABLES OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H] ⁻ .	152
FIGURE VI-12 : STRUCTURES LINEAIRES DIFFERENTS ISOMERES M/Z 461 OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H] ⁻ .	153
FIGURE VI-13 : STRUCTURES LINEAIRES ET CYCLIQUES POUR LE FRAGMENT M/Z 411 OBTENUS PAR PHOTODISSOCIATION DE L'ION [PFOS-H] ⁻ .	155
FIGURE VI-14 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION DES FRAGMENTS ISSUS DE LA SERIE DES C _N F _{2N+1} .	155
FIGURE VI-15 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION DES FRAGMENTS ISSUS DE LA SERIE DES C _N F _{2N-1} SO ₃ ⁻ .	156
FIGURE VI-16 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION DES FRAGMENTS ISSUS DE LA SERIE DES C _N F _{2N} SO ₃ ⁻ .	156
FIGURE VI-17 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION DE L'ION M/Z 480 ISSU DE LA SERIE DES C _N F _{2N} SO ₃ ⁻ .	157
FIGURE VI-18 : SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE PHOTODISSOCIATION TOTALE DANS LA GAMME 6 A 16 EV DE L'ANION PFOS.	158
FIGURE VI-19 : SPECTRE UV/VISIBLE OBTENU PAR CALCULS TDDFT. CHAQUE TRAIT REPRESENTE UNE EXCITATION ELECTRONIQUE, AVEC LE NUMERO DE LA TRANSITION INDIQUE AU-DESSUS.	158
FIGURE VI-20 A) TAUX DE PHOTOLYSE ET B) DUREE DE VIE ATMOSPHERIQUE DU PFOA BASE SUR LA MESURE DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODISSOCIATION SELON LIMOA-VIEIRA ¹⁶⁶ .	162
FIGURE VI-21 : A) TAUX DE PHOTOLYSE ET B) DUREE DE VIE ATMOSPHERIQUE DU PFOS BASE SUR LA MESURE DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODISSOCIATION SELON LIMOA-VIEIRA ¹⁶⁶ .	162
FIGURE VI-22 : TRANSITION ENTRE DEUX ETATS ELECTRONIQUES A ET B.	175

Introduction générale

L'appauvrissement de la couche d'ozone et les changements climatiques ont longtemps été considérés comme des enjeux environnementaux ayant peu de chose en commun, à l'exception de leur étendue mondiale. Cependant ces deux phénomènes ne peuvent être traités séparément.

Ce sont avant tout les gaz à effet de serre qui sont à l'origine des changements climatiques. En revanche, il s'agit des substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO), regroupées sous l'appellation générique d'hydrocarbures halogénés qui génèrent en partie la destruction de la couche d'ozone. Ces substances SACO ne se décomposent pas dans la basse atmosphère à la différence d'autres espèces chimiques émises dans l'atmosphère puis détruites selon des mécanismes de dégradation atmosphérique. Les substances SACO sont inertes chimiquement et permettent à des catalyseurs radicalaires, tels que le chlore, le fluor et le bromure de pénétrer dans la haute atmosphère¹.

Certaines substances telles que les chlorofluorocarbones (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) contribuent à la destruction de la couche d'ozone, mais sont aussi de puissants gaz à effet de serre. Des substances de remplacement ont été proposées telles que les hydrofluorocarbures (HFC) et autres hydrocarbures halogénés. Certes, ces substances n'ont pas d'impact direct sur la couche d'ozone, mais elles demeurent néanmoins des gaz à effet de serre.

En 1985, les gouvernements du monde entier se sont réunis afin de lutter contre l'appauvrissement de la couche d'ozone. La convention de Vienne a alors été adoptée afin de réduire les déficits saisonniers importants et anormaux de la couche d'ozone au-dessus des pôles². Elle reconnaît la nécessité d'accroître la coopération internationale afin de limiter les activités humaines nuisant à la couche d'ozone. Cependant cette convention ne contenait aucune mesure réelle concrète. En 1987, le protocole de Montréal fait suite à cette convention. Il s'agit d'un accord international visant à réduire l'utilisation de substances appauvrissant la couche d'ozone. À l'origine, ce protocole concernait uniquement les pays développés et certaines substances. Puis, ce protocole s'est étendu aux pays en développement et comprend à ce jour 165 substances surveillées.

Parmi la liste de substances surveillées par le protocole de Montréal, on peut citer les composés perfluorés. Ils représentent une vaste famille de substances chimiques fabriquées depuis les années 1950 et utilisées dans des nombreuses applications industrielles et produits de consommation

courante. Il s'agit de composés persistants, bioaccumulatifs qui sont retrouvés dans l'environnement, l'eau et les sols. Ces espèces ont de grandes durées de vie atmosphérique et seraient principalement dégradées par photoactivation, principale voie de dégradation dans la haute atmosphère, avec un rayonnement électromagnétique dans les domaines de longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible³. La compréhension de l'impact du rayonnement solaire sur les polluants atmosphériques nécessite des études en laboratoires (cinétique chimique et spectroscopie), et permet d'appréhender leur comportement et leur évolution dans l'atmosphère. Ces études permettent l'étude des réactions de photoactivation et l'identification des photoproduits et des rapports de branchement en fonction de l'énergie/longueur d'onde. Cependant, bien qu'accessibles sur le plan énergétique, la majorité des SACO ne photodissocient pas réellement dans l'atmosphère en raison d'une absorption négligeable à ces longueurs d'onde. Afin de déterminer le taux de photolyse atmosphérique, il est nécessaire de connaître la valeur du recouvrement du spectre d'absorption du composé et du flux solaire, on parle alors de section efficace absolue. Néanmoins les valeurs des sections efficaces absolues pour les processus photochimiques sont souvent inconnues bien qu'essentielles pour la modélisation des durées de vie de ces composés³. En effet, ces mesures sont délicates et difficiles à réaliser.

À ce jour, la caractérisation physico-chimique des composés perfluorés reste incomplète, et plus particulièrement les composés avec un nombre de carbones supérieur à 5. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de deux composés perfluorés, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et le sulfonate de perfluorooctane (PFOS). Ils constituent des produits de dégradation ultime des composés perfluorés les plus utilisés.

Afin d'étudier ces composés et accéder à leurs propriétés, le principe de la spectroscopie moléculaire, consistant en l'analyse du rayonnement émis absorbé ou diffusé par un composé a été appréhendé. Des études de spectrophotométrie en solution ont été réalisées afin d'obtenir les spectres d'absorption des composés. De plus, des expériences de spectroscopie d'ions en phase gazeuse ont également été effectuées en utilisant le rayonnement synchrotron comme source d'ionisation. Deux montages expérimentaux ont été utilisés pour ces expériences de spectroscopie d'ions. Un premier montage correspondant à la technique « merged beams », consiste au recouvrement d'un faisceau d'ions avec un faisceau de photons provenant du rayonnement synchrotron. Cette expérience a été réalisée sur l'expérience MAIA de la ligne de lumière PLEAIDES, et a permis la mesure de sections efficaces en échelle absolue. Une deuxième technique, que l'on nommera SRMS2 (Synchrotron radiation MS/MS) consiste au couplage entre la spectrométrie de masse en tandem et le rayonnement synchrotron. Les expériences ont été réalisées sur la ligne de

lumière DESIRS. C'est la première fois que ce montage a été utilisé pour réaliser des mesures de section efficace en échelle absolue. Un chapitre est consacré à la démonstration de la validation de cette technique.

Le manuscrit de cette thèse est divisé en 6 chapitres.

- Le premier chapitre correspond à une introduction à la chimie atmosphérique et aux différentes pollutions atmosphériques. La première partie est consacrée à la présentation des différentes couches de l'atmosphère et à leur composition, la seconde partie aux différentes pollutions atmosphériques, et enfin la dernière partie aux mécanismes de dégradation atmosphérique autrement dit les voies de dépollutions naturelles de l'atmosphère.
- Dans le deuxième chapitre, les sources de pollution atmosphérique, les substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) et les substances fluorées sont introduites plus en détail : leur comportement dans l'atmosphère, leur durée de vie atmosphérique et la mise en place de réglementations afin de contrôler leur émission. Puis, l'accent est porté sur les composés perfluorés, les rejets dans la nature et leur impact environnemental. Les deux composés cibles sont introduits.
- Le troisième chapitre est dédié aux notions de spectroscopie moléculaire. Il permet d'introduire les principes généraux et les différentes lois et modèles de la physique chimique utilisés pour l'interprétation des données expérimentales.
- Le quatrième chapitre présente les dispositifs expérimentaux. Ainsi le concept et la mise en place des mesures de photoabsorption en solution et en phase gazeuse sont introduits. Puis la spectrométrie de masse en tandem et différentes méthodes d'activation sont détaillées. Enfin les montages instrumentaux développés sur DESIRS et PLEAIDES sont présentés ainsi qu'une partie sur le rayonnement synchrotron.
- Le cinquième chapitre correspond à la présentation et validation d'une nouvelle méthode de mesure de sections efficaces absolues en couplant un spectromètre de masse de type LTQ avec le rayonnement synchrotron.
- Enfin le sixième et dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux de spectroscopie d'ions en phase gazeuse obtenus pour deux composés perfluorés.

Chapitre I. Chimie atmosphérique et pollution de l'air

Ce chapitre est destiné à introduire le concept de chimie atmosphérique, une branche des sciences de l'atmosphère étudiant entre autres la chimie de l'atmosphère terrestre. La composition et la chimie de l'atmosphère sont complexes et jouent un rôle dans les interactions entre l'atmosphère et les organismes vivants. Sa composition varie au cours de processus naturels mais également du fait de l'activité humaine. L'activité humaine est un phénomène nouveau dans l'histoire de la Terre. Elle perturbe la composition chimique de l'atmosphère et est à l'origine de changements climatiques, de la dégradation de la qualité de l'air et des écosystèmes dépendant étroitement de la chimie de l'atmosphère. La première partie de ce chapitre est consacrée à des généralités concernant la composition de l'atmosphère, et son mode de fonctionnement. Une seconde partie concerne la pollution atmosphérique qui découle des modifications de la composition chimique de l'air sous l'effet des activités humaines. Puis dans une dernière partie, les processus de dégradation des polluants atmosphériques via le pouvoir oxydant de la troposphère ou par photodissociation sont présentés.

I. Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est une enveloppe gazeuse qui entoure et protège la planète Terre. Elle absorbe les rayonnements ultraviolets du soleil et réchauffe la surface de la Terre en retenant la chaleur et réduit ainsi les différences de température entre le jour et la nuit. Elle est composée essentiellement de deux gaz, l'azote à 78% et l'oxygène à 21%. Les 1% restants sont des composés divers : argon, dioxyde de carbone, autres gaz rares et vapeur d'eau près du sol.

L'atmosphère est constituée de cinq couches différentes qui sont (Figure I-1) :

- la troposphère (0 – 16 km)
- la stratosphère (16 – 48 km)
- la mésosphère (48 – 80 km)
- la thermosphère (80 – 600km)
- et l'exosphère

Ces couches sont de taille variable, et possèdent des profils de température différents en fonction de l'altitude. Les deux couches les plus importantes pour l'homme et donc pour la vie sur Terre sont la troposphère et la stratosphère.



Figure I-1: Les différentes couches de l'atmosphère ainsi que les variations de température en fonction de l'altitude. Source : Morin ⁴

I.1. La troposphère

La troposphère est la zone de l'atmosphère située entre la surface du globe et une altitude d'environ 8 à 15 kilomètres, selon la latitude et la saison. La troposphère est limitée par la tropopause dont l'altitude varie. Ainsi elle est plus épaisse à l'équateur (13 à 16 km) qu'aux pôles (7 à 8 km). Elle représente à elle seule 90% de la masse totale de l'atmosphère et contient la totalité de la vapeur d'eau. C'est dans cette zone que se produit la plupart des phénomènes météorologiques, comme la formation de nuages ainsi que les mouvements de masses atmosphériques. Elle est caractérisée par son gradient de température qui diminue avec l'altitude : 7°C environ tous les kilomètres. Ainsi sa température varie de 15°C à -56°C au niveau de la tropopause, frontière entre la troposphère et la stratosphère.

Le déplacement des masses d'air est principalement dû aux gradients de température. Les masses d'air se trouvant au niveau du sol vont être réchauffées par les rayonnements du soleil, ce qui va ainsi rendre l'air moins dense. L'air ainsi réchauffé peut s'élever et gagner des altitudes plus élevées, générant la formation de cellules de circulation d'air. On parle alors d'un mélange vertical. S'il y a des ascendances à un endroit sur la terre, il faut compenser ces ascendances par des descendances. Les

circulations en cellules proviennent donc directement de la conservation de la masse et du fait que si l'air monte à un endroit, il doit redescendre pour que l'on retrouve toujours la même masse d'air sur la Terre.

En se réchauffant, l'air se dilate ce qui abaisse sa densité par rapport à celle de l'air froid. Par conséquent, l'élévation de l'air va créer des zones de basse pression au niveau du sol. En montant, l'air se refroidit et redescend vers le sol, créant ainsi des zones de haute pression. Ce gradient de pression entraîne la formation des vents horizontaux.

Ces mouvements d'air horizontaux se font toujours des zones à haute pression vers les zones à basse pression afin d'obtenir un équilibre (Figure I-2).

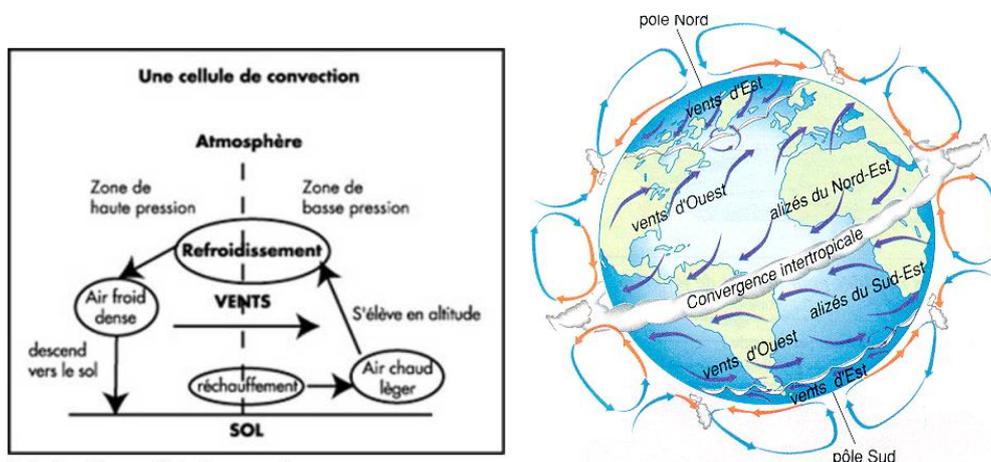


Figure I-2: Principe d'une cellule de convection et modèle de circulation des masses d'air dans la troposphère. Source : ministère de l'Éducation nationale ⁵

Les circulations d'airs verticaux et horizontaux favorisent l'homogénéité chimique de la troposphère pour les espèces ayant une longue durée de vie, et participe à son équilibre thermique⁶. Cette homogénéité chimique de la troposphère explique pourquoi certains composés stables se retrouvent dans des zones du globe où aucune émission de ces espèces n'a eu lieu. C'est notamment le cas de substances anthropogéniques comme les composés organiques volatils (COV).

1.2. La stratosphère

La stratosphère est située entre 6 et 16 km pour sa limite inférieure (tropopause) et 50 km d'altitude pour sa limite supérieure (stratopause) par rapport à la surface de la Terre et selon sa latitude sur le globe. Elle s'étend en moyenne entre 12 et 50 km. Elle est caractérisée par une plus faible variation de la température avec l'altitude que dans la troposphère, de -56°C à -3°C. Cette augmentation de

température est due à l'absorption des rayons ultraviolets (UV) dommageables (UV-B)⁷ provenant du soleil par la couche d'ozone (O₃) qui s'étend de 20 à 50 km d'altitude. Elle renferme la quasi-totalité de l'ozone atmosphérique.

I.3. La mésosphère

Située entre la stratosphère et la thermosphère, la mésosphère est caractérisée par une décroissance de la température avec l'altitude, avec un passage de -3°C à -100°C. Elle est située à 50 km (stratopause) d'altitude et s'étend jusqu'à 90 km d'altitude (mésopause). Elle est séparée de la stratosphère par la stratopause.

I.4. La thermosphère

La thermosphère est située au-dessus de la mésosphère et est caractérisée par une forte croissance de la température avec l'altitude, pouvant atteindre une température de 1500°C. Elle s'étend jusqu'aux confins de l'exosphère, vers 500 km. Plus l'altitude est élevée, moins les molécules lourdes sont abondantes. Ainsi, l'azote moléculaire, très peu réactif et donc non dissocié, reste majoritaire jusqu'à environ 200 km. Puis, l'oxygène atomique devient le constituant principal de la très haute atmosphère. La thermosphère terrestre est située entre 85 et 600 km d'altitude.

I.5. L'exosphère

L'exosphère se trouve entre 640 et 10000 km. Dans cette couche, la collision entre les particules est rare, car la densité de particules est extrêmement faible. La température peut aller jusqu'à 730°C.

II. Pollution atmosphérique

II.1. Ozone atmosphérique

La majeure partie (90 %) de l'ozone atmosphérique se trouve dans la stratosphère où il est produit photochimiquement par la photodissociation de l'oxygène moléculaire sous l'influence du rayonnement solaire ultraviolet de courte longueur d'onde. Cette couche d'ozone stratosphérique joue un rôle bénéfique en agissant comme bouclier vis-à-vis du rayonnement solaire ultraviolet. Des problèmes se posent concernant la décroissance à long terme de l'ozone dans cette couche, et de façon plus localisée l'apparition au printemps de chaque année d'une forte altération au-dessus de l'Antarctique, appelée « trou d'ozone ».

La troposphère contient 10% du contenu total d’ozone, et son origine est double. Il provient des transferts de masses d’air avec la stratosphère, ainsi que des mécanismes de photooxydations d’hydrocarbures, d’oxydes d’azote, de monoxyde de carbone et de méthane. Cette production photochimique liée à des émissions anthropiques (industrie, transports, etc)⁸ nuit à la qualité de l’air dans les zones urbaines et en périphérie.

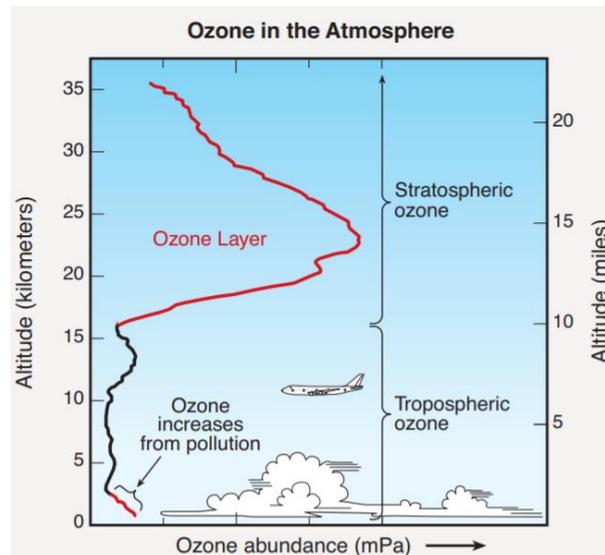


Figure I-3 : L’ozone dans l’atmosphère. L’épaisseur de la couche d’ozone varie en fonction de l’altitude. La plupart de l’ozone stratosphérique réside dans la « couche d’ozone ». L’augmentation de la quantité d’ozone au niveau de la surface provient de la pollution humaine. Source : Fahey¹

En parallèle de cette augmentation d’ozone dans les basses couches de l’atmosphère, il existe d’autres phénomènes impactant la qualité de notre atmosphère comme l’effet de serre.

II.2. L’effet de serre

Il existe deux types d’effet de serre. Le premier est l’effet de serre naturel provenant d’un processus naturel et bénéfique. Sans cet effet de serre, la température moyenne sur Terre serait de -18°C au lieu de 15°C. Les gaz à effet de serre dit naturels comprennent la vapeur d’eau, le dioxyde de carbone, le méthane et l’oxyde nitreux (N₂O). Le second type d’effet de serre est dû à l’homme. Il est à l’origine du réchauffement climatique. Il est causé par l’augmentation des émissions de gaz à effet de serre « naturels » (combustibles fossiles : CO₂, élevage intensif : CH₄, engrais azotés : N₂O) et émission de nouveau gaz à effet de serre purement industriel (halocarbures et hexafluorure de soufre SF₆).

En ce qui concerne le mécanisme d'effet de serre naturel, lorsque les rayonnements solaires arrivent sur terre, 30% sont directement réfléchis avant d'arriver sur terre par les gaz de l'atmosphère, les nuages et les particules en suspension⁹ (Figure I-4). Le reste de cette énergie est absorbé par les divers composants de la planète, tels que les sols, océans, atmosphère, puis finalement réémis vers l'espace sous forme de rayonnement infrarouge. En effet, la surface de la Terre et l'atmosphère chauffent et captent l'énergie des rayonnements, et émettent en retour des infrarouges. L'atmosphère est transparente aux longueurs d'onde incidentes venant du soleil, au contraire elle absorbe fortement les rayonnements infrarouges réémis par la Terre. Cette capacité d'absorption des rayonnements IR par l'atmosphère provient de la présence et accumulation de gaz à effet de serre. Ainsi, ils récupèrent l'énergie et chauffent. Tout comme la surface de la terre, ils vont dissiper cette énergie en émettant à leur tour des IR. Une partie retourne vers le sol et le chauffe ainsi une seconde fois (après que le soleil l'ait fait une première fois).

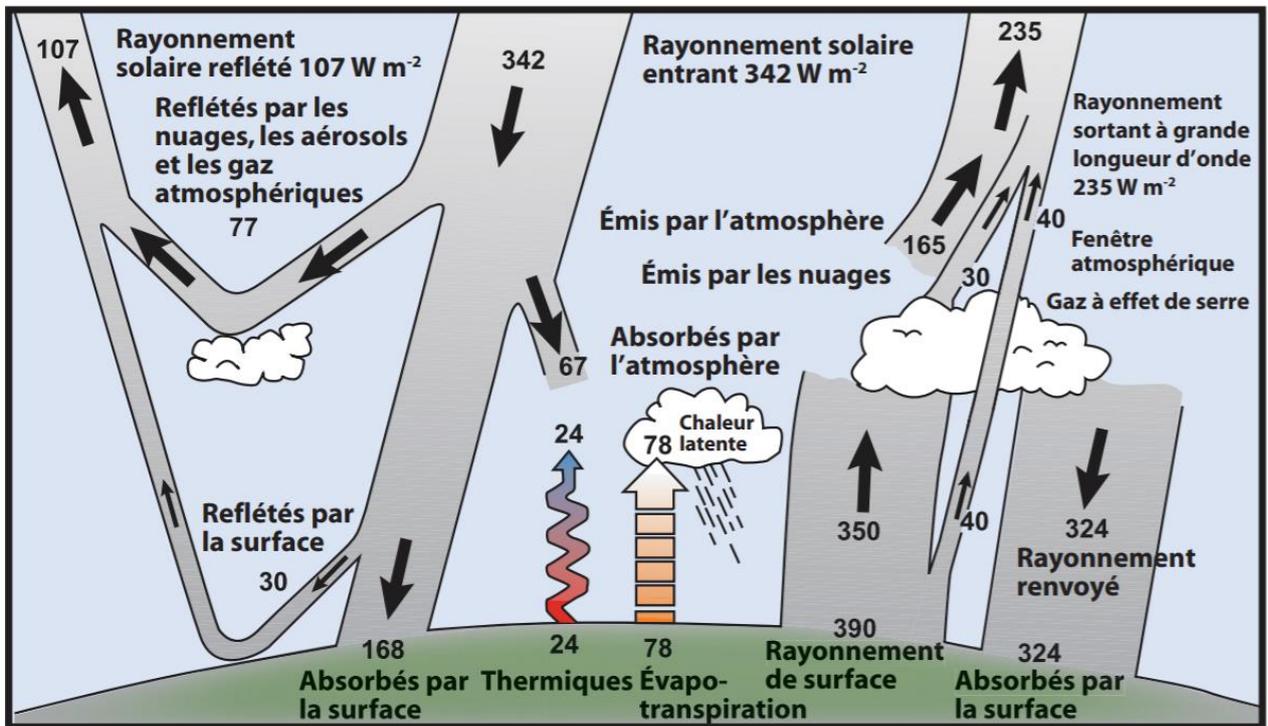


Figure I-4 : Figure représentant l'estimation de la moyenne annuelle et mondiale du bilan énergétique de la Terre. Les chiffres sont exprimés en Watts par mètre carré de chaque flux d'énergie représenté. Source : Kiehl⁹

L'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère entraîne corolairement une augmentation de l'opacité de l'atmosphère aux rayonnements infrarouge. La proportion de rayonnement IR parvenant à s'échapper vers la haute atmosphère diminue. Ainsi la quantité de

rayonnement émis par la surface augmente et donc la quantité de rayonnements absorbés par la surface. La surface de la planète reçoit une quantité d'énergie plus importante ce qui entraîne l'augmentation de sa température moyenne.

Les gaz à effet de serre absorbent les rayons infrarouges émis depuis le sol dans un domaine spectral appelé fenêtre atmosphérique où les rayons ne sont pas absorbés par le CO₂ ou la vapeur d'eau (Figure I-5).

Spectre d'absorption du rayonnement thermique

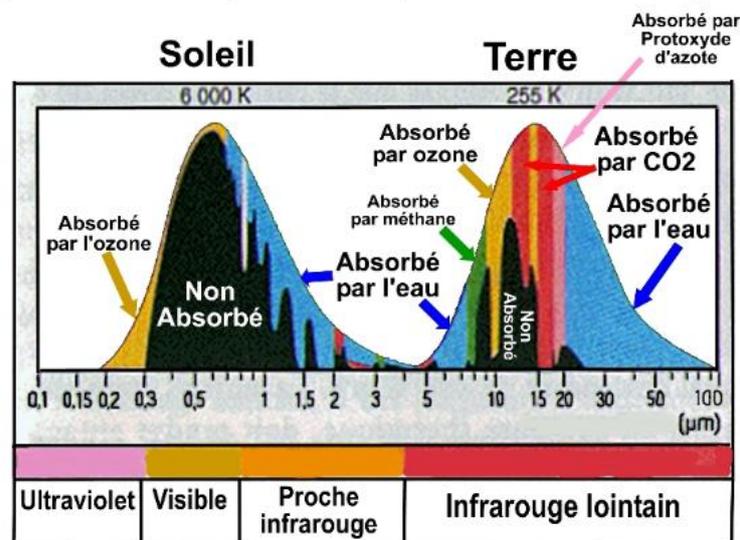


Figure I-5 : Distribution du rayonnement du soleil et de la Terre et représentation simplifiée de l'absorption par les gaz à effet de serre. Source : Sadourny¹⁰

Les deux courbes représentant le spectre d'absorption du rayonnement du Soleil et de la Terre ont été normalisées. Les rayonnements du soleil traversent l'atmosphère sans être pratiquement absorbés, à l'exception des rayonnements UV absorbés par l'ozone et des IR partiellement absorbés par la vapeur d'eau. Les rayonnements IR provenant de la Terre sont en grande partie bloqués par différents gaz, et plus particulièrement par la vapeur d'eau qui absorbe pratiquement tout l'IR dans la bande supérieure à 20 µm et celle entre 5 et 7 µm. Le CO₂ absorbe complètement entre 15 et 17 µm, et à 50% entre 12 et 13 µm. Si la concentration en CO₂ augmente dans l'atmosphère, seule l'absorption au niveau de la seconde bande peut augmenter, la première étant déjà saturée. Le même phénomène est observé pour le méthane au niveau de la bande d'absorption entre 8 et 9 µm. L'émission de nouveaux gaz à effet de serre purement industriels, tel que les halocarbures, entraîne l'augmentation du phénomène de l'effet de serre. En effet ces gaz absorbent et bloquent les rayonnements IR émis par la Terre, qui n'étaient pas bloqués par les gaz dits naturels (Figure I-6).

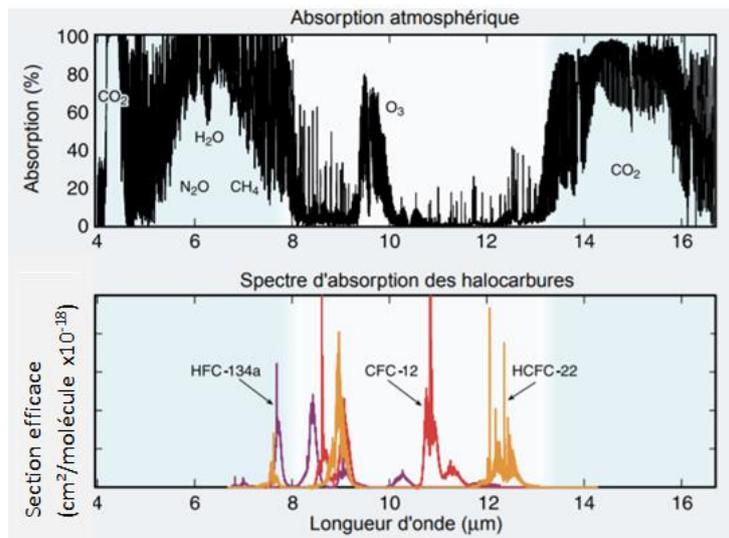


Figure I-6 : a) Absorption par les gaz à effet de serre dits naturels b) Absorption par des gaz à effet de serre industriels, les halocarbures HCFC-22, CFC12 et HFC-134a dans la fenêtre atmosphérique infrarouge (Régions où CO₂, H₂O, O₃, CH₄ et N₂O n'absorbent pas) Source : Préservation de la couche d'ozone et du système climatique planétaire¹¹

Les principaux gaz à effet de serre sont répertoriés dans le Tableau I-1. Le potentiel de réchauffement global (PRG) est un moyen simple pour les comparer. Il est utilisé pour prédire les impacts relatifs de différents gaz sur le réchauffement climatique en se basant sur leurs propriétés radiatives et leurs durées de vie. Il se définit comme le forçage radiatif, soit la puissance radiative que le gaz à effet de serre renvoie vers le sol, cumulé sur une durée de 100 ans. Cette valeur se mesure relativement au CO₂. Par définition, le PRG du CO₂ est égal à 1.

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des principaux gaz à l'origine de l'effet de serre et leur PRG respectifs

Gaz	Formule	PRG relatif / CO ₂ (100 ans)
Dioxyde de carbone	CO ₂	1
Méthane	CH ₄	23
Protoxyde d'azote	N ₂ O	298
Perfluorocarbones (PFC)	C _n F _{2n+2}	6 500 à 8 700
Hydrofluorocarbures (HCFC)	C _n H _m F _p	140 à 11 700
Hexafluorure de soufre	SF ₆	23 900

Chaque type de gaz a des effets particuliers sur le réchauffement du climat mondial et sur l'appauvrissement de la couche d'ozone, selon notamment le moment où il est émis, sa durée de vie et la quantité de chlore que renferme chaque molécule. Les molécules d'halocarbures, tels que les PFCs ou HCFCs, peuvent être des milliers de fois plus efficaces pour absorber l'énergie radiante émise depuis la Terre qu'une molécule de CO₂. Ainsi un faible volume de ces gaz peut contribuer de manière notable au forçage radiatif du système climatique¹¹. Le forçage radiatif induit par les gaz à effet de serre entraîne l'augmentation de la température moyenne sur Terre par réchauffement de l'air en surface. Ainsi s'en suit un réchauffement climatique provoqué par un déséquilibre entre la chaleur émise de l'espace qui est reçue par la terre et l'énergie que la terre renvoie vers l'espace. Ce réchauffement sur terre et dans les océans s'accélère et devient très alarmant. L'évolution de la concentration des gaz à effet de serre sur la planète est donc préoccupante, ce qui explique la mise en place de normes afin de réglementer les émissions de ces composés. Le rejet de substances jouant un rôle sur l'effet de serre peut également impacter la couche d'ozone.

II.3. Appauvrissement de la couche d'ozone

L'ozone est principalement réparti dans la stratosphère dans une région appelée la couche d'ozone. Cette couche n'est pas uniforme ; elle est plus mince dans les régions équatoriales que dans les hautes latitudes.

Dans les années 1980, un appauvrissement grave de la couche d'ozone a été observé. Il existe deux types d'appauvrissement de la couche d'ozone.

- Le premier est un appauvrissement lent et régulier de l'ozone stratosphérique à l'échelle globale au cours des années 1980 et au début des années 1990. Depuis les années 2000, cet appauvrissement semble s'être stabilisé. Dans la haute stratosphère, une augmentation du contenu en ozone est même clairement observée¹¹. Cette augmentation est attribuée d'une part à la décroissance en substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) relarguées et au refroidissement de la stratosphère causé par l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone CO₂ (rayonnements IR bloqués).

Le second est une perte très importante de l'ozone au niveau des pôles. Ce phénomène est saisonnier et appelé « trou d'ozone ». La cause principale de l'appauvrissement de la couche d'ozone est une perturbation de l'équilibre naturel entre la production et la destruction de l'ozone en faveur de sa destruction. Cette destruction provient d'une libération de gaz provenant d'une activité

anthropique contenant des atomes de chlore et de brome. Ces gaz sont stables et diffusent dans la stratosphère où ils sont dissociés sous l'action des rayons UV du soleil, libérant ainsi des atomes de chlore et de brome participant aux cycles catalytiques de destruction de l'ozone (1)



Avec X = Cl ou Br

Les atomes de chlore impliqués dans ces cycles étant régénérés, ils peuvent détruire plusieurs centaines de milliers de molécules d'ozone tant qu'ils n'ont pas réagi avec une autre molécule pour donner un composé capable de les piéger, on parle alors de réservoir¹². Les espèces halogénées peuvent également réagir avec des composés hydrocarbures entraînant la formation d'espèces hydro-halogénés HX. La formation de HX par dépôt sec ou humide, constituant un second réservoir¹³. Certains gaz réactifs, tels que Cl₂, HO₂ ou HBr, agissant comme des réservoirs chimiques transforment ces atomes en des gaz encore plus réactifs, à savoir le monoxyde de chlore (ClO) et le monoxyde de brome (BrO)¹³. Ces gaz vont ensuite participer à des réactions catalytiques qui détruisent efficacement l'ozone.

La conversion des ClO_x sous une forme non radicalaire termine le cycle catalytique. La principale réaction de terminaison est la transformation en présence de méthane (2):



La quantité de chlore total entrant dans la stratosphère est 15 fois plus abondante que celle du brome. En effet, sur l'année 2008, 3.3 x 10¹⁵ molécules de chlore ont été émises dans la stratosphère contre 21 x 10¹³ pour le brome. La majorité provient d'une activité anthropique, et plus particulièrement des CFCs. Les HCFCs représentent une fraction modeste, mais croissante des gaz contenant du chlore. Les principaux contributeurs du brome sont les halons et le bromure de méthyle.

La diminution de la couche d’ozone entraîne une augmentation de la quantité de rayonnements UV-B atteignant la surface de la Terre qui sont absorbés par la surface terrestre et contribue donc à la réchauffer (Figure I-7).

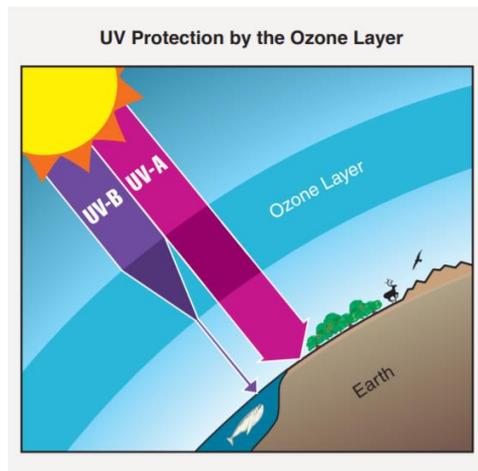


Figure I-7 : Protection UV par la couche d’ozone. Les rayonnements UVB provenant du Soleil sont fortement absorbés par la couche d’ozone. La diminution de cette couche entraîne une augmentation de la quantité d’UV-B atteignant la surface de la Terre.

Les observations par satellite montrent la diminution de la couche d’ozone à partir des années 1980. La Figure I-8 représente l’évolution de la quantité d’ozone de 1964 à 2010. Entre 1980 et 1990, la quantité d’ozone a diminué chaque année. Le trou dans la couche d’ozone commence à se résorber en raison des réglementations mises en place (Figure I-8).

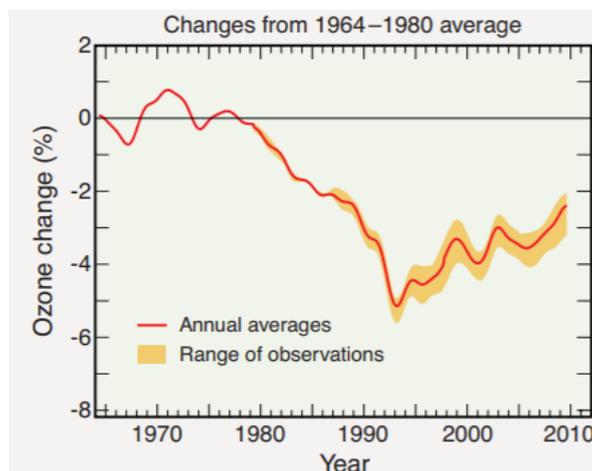


Figure I-8 : Évolution de la couche d’ozone entre 1964 et 1980¹

Ce phénomène a des conséquences sur la santé humaine, l’agriculture, l’environnement. Une exposition accrue aux rayonnements UV-B a des effets néfastes sur la santé, principalement associés à des troubles oculaires (cataractes¹¹) et cutanés. En ce qui concerne les troubles cutanés, le cancer

est la menace la plus importante. Au cours des dernières décennies, l'incidence de plusieurs types de tumeurs cutanées a considérablement augmenté chez les personnes de tous les types de peau. Le cancer de la peau chez les humains se manifeste par une exposition aux UV à long terme². Cependant la production de vitamine D, jouant un rôle important dans le métabolisme osseux et le système immunitaire, se fait par exposition aux rayonnements UV-B. Ainsi il est nécessaire de trouver un équilibre pour une exposition humaine aux rayonnements UV-B afin de maintenir les niveaux adéquats en vitamine D tout en minimisant les risques à long terme de troubles cutanés et oculaires. La vie végétale terrestre, les organismes unicellulaires et les écosystèmes aquatiques peuvent également être endommagés. Les rayons UV-B diminuent l'efficacité du processus de photosynthèse ce qui se traduit par une diminution de l'immunité des plantes face aux maladies infectieuses, et donc une diminution de la production agricole.

Par ailleurs, l'érosion de l'ozone stratosphérique entraîne un forçage radiatif négatif, soit une diminution de la température. Or le déplacement des masses d'air est principalement dû aux gradients de température. Ainsi, l'appauvrissement de la couche d'ozone pourrait influencer sur les configurations de la variabilité du climat et par conséquent sur la circulation troposphérique et sur les températures dans les deux hémisphères¹⁰. Cet appauvrissement ne peut être réduit qu'en limitant les émissions de polluants d'origine anthropique. À noter que les composés incriminés dans la destruction de la couche d'ozone sont également des gaz à effet de serre puissants.

III. Processus de dégradation atmosphérique

Les mécanismes de dégradation atmosphérique dépendent de l'altitude. On entend par mécanismes de dégradation atmosphérique, les différentes voies de dépollution de l'atmosphère. À basse altitude, dans la troposphère, les réactions avec les radicaux HO[•], NO₃[•] et O₃[•] sont majoritaires³. En revanche, dans la haute atmosphère, des réactions de photolyse dans l'UV et le VUV (vacuum ultraviolet) à courte longueur d'onde peuvent avoir lieu. Une première partie sera consacrée à l'étude du pouvoir oxydant de la troposphère et une deuxième partie concernera les mécanismes de photodégradation.

III.1. Pouvoir oxydant de la troposphère

La troposphère est caractérisée par son pouvoir oxydant qui permet d'éliminer par réaction chimique la majorité des espèces émises à la surface : COVs, SO₂, NO₂, etc. Ces composés sont attaqués par les différents agents oxydants comme les radicaux hydroxyles (OH) et oxydes d'azote (NOx) ou avec

l'ozone O₃. L'abondance de ces oxydants atmosphériques varie significativement selon l'endroit (latitude et altitude) et le temps (jour et nuit ainsi que la saison). Les réactions impliquant les agents OH se produisent pendant la journée, alors que les réactions avec l'agent NO₃ se produisent pendant la nuit³. Les réactions avec l'agent O₃ peuvent se produire à tout moment.

III.1.1. Radical OH

Le radical hydroxyle est le principal agent oxydant, il joue un rôle primordial dans la chimie atmosphérique et contrôle la durée de vie de différentes espèces et leur concentration.

a) Mécanisme de formation du radical HO•

La formation du radical HO• débute lors de la photolyse de l'ozone, où un atome d'oxygène peut être formé dans son état fondamental noté O (³P) ou dans un état excité noté O (¹D). Puis une faible quantité de O (¹D) réagit avec de la vapeur d'eau pour former le radical HO• (3) :



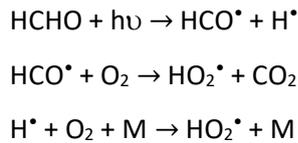
Avec λ compris entre 300 et 320 nm

Le reste est relaxé par collision avec un agent M (O₂ ou N₂) pouvant ensuite reformer de l'ozone (4) :

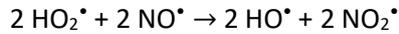


Ainsi à 298K, à pression atmosphérique et avec une humidité relative de 50%, 10% des atomes O (¹D) formés vont réagir avec les molécules d'eau pour former le radical HO•³. Cette réaction se fait par photolyse et donc principalement le jour. L'ozone joue le rôle de précurseur dans la formation de radicaux hydroxyles. Une diminution de sa concentration entraîne une diminution de la formation de radicaux OH et par conséquent du caractère oxydant de la troposphère.

La photolyse du formaldéhyde (HCHO) représente une autre source majeure de formation de radicaux OH. Une molécule de formaldéhyde produit deux molécules de HO₂, soit deux radicaux HO• (5)⁴ :



(5)



Avec $\lambda < 330 \text{ nm}$

Le radical hydroxyle peut également être formé par réactions photochimiques à partir de H_2O_2 , HNO_2 et de peroxyde de méthane (CH_3OOH)⁴ (6):



Les sources en HNO_2 sont très incertaines. HNO_2 proviendrait de processus de réactions photochimiques de photolyse de NO_2 sur des surfaces traitées¹⁴. Le peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H) et les hydroperoxydes organiques (R-O-O-H) n'ont normalement pas de source d'émission primaire dans l'atmosphère. Il s'agit de composés secondaires formés par réactions photochimiques par recombinaison de radicaux peroxy (HO_2^\bullet , RO_2^\bullet).

La concentration atmosphérique moyenne en radicaux HO^\bullet varie de $6 \cdot 10^5$ à $1 \cdot 10^7$ molécules. cm^{-3} entre la troposphère et la stratosphère.

b) Mécanisme de dégradation par HO^\bullet

La voie de dégradation par oxydation avec OH est le mécanisme de dégradation prédominant dans l'atmosphère et se fait par abstraction d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une double liaison en fonction de la molécule. HO^\bullet va réagir avec les COVs présents dans la troposphère, entraînant la formation de radicaux peroxy (7) :



(7)

Le radical HO₂[•] en présence de NO_x (NO₂ et NO), peut former de l'ozone secondaire. La réaction d'oxydation de NO en NO₂ par HO₂[•] se fait sans destruction de molécule d'ozone (8) :



Les mécanismes de dégradation par les radicaux OH entraînent la formation d'ozone secondaire, et des réactions d'oxydation sans destruction d'ozone, générant ainsi son accumulation dans l'atmosphère.

III.1.2. Radical NO₃[•]

a) Mécanisme de formation du radical NO₃[•]

La formation du radical NO₃[•] est également dépendante de l'ozone, selon les réactions suivantes (9) :



Le radical NO₃[•] se photolyse facilement³ (10):



Avec η le rendement de photolyse.

Les réactions de photolyses de NO₃[•] en pleine journée entraînent une destruction presque totale de celui-ci. Ainsi les réactions d'oxydation mettant en jeu le radical NO₃[•] se passent principalement la nuit³.

b) Mécanisme de dégradation avec NO₃[•]

Les réactions de dégradation par le radical NO₃[•] se font par abstraction d'un atome d'hydrogène pour former R[•] (11) :



La plupart des molécules susceptibles de réagir avec NO_3 vont réagir plus rapidement avec d'autres oxydants tels que HO^\bullet ou O_3 . Le processus de dégradation par NO_3^\bullet est donc minoritaire en comparaison des autres procédés de dégradation durant la journée. En revanche, durant la nuit, l'abondance en NO_3^\bullet est significative et joue un rôle non négligeable dans les processus de dégradation³.

III.1.3. Ozone O_3

a) Mécanisme de formation de l'ozone

Les atomes d'oxygène produits réagissent avec le dioxygène en présence d'une molécule stable M pour former une molécule de O_3 sous l'action des UV de longueurs d'onde $\lambda < 290 \text{ nm}$ (12) :

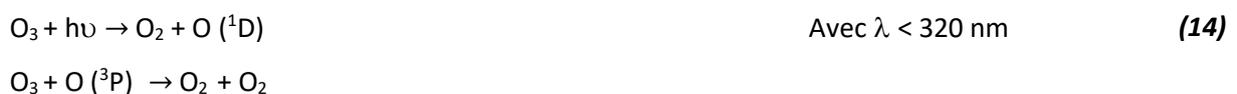


La molécule M peut être du diazote (N_2), du dioxygène (O_2) ou toute autre molécule capable d'absorber l'excès d'énergie et de stabiliser la molécule d' O_3 qui vient d'être formée.

Présents à des niveaux de concentration faibles, les oxydes d'azote NO_x jouent un rôle central dans le processus de formation de l' O_3 dans la troposphère. La photolyse du NO_2^\bullet produit du monoxyde d'azote ainsi qu'un atome d'oxygène, qui va par la suite se recombiner avec O_2 pour former O_3 (12) - (13) :



Il existe deux principales sources de destruction de l'ozone : la photolyse et la réaction avec un atome d'oxygène $\text{O} (^3\text{P})$ (14) :



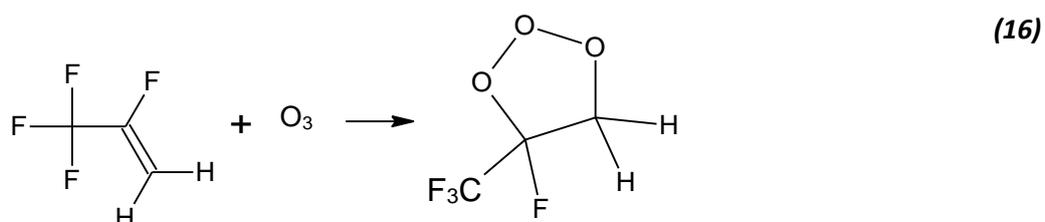
La photolyse de NO_2^* participe aussi à la destruction de O_3 (15) :



Ces trois composés NO_2^* , NO^* et O_3 sont dans un état photo-stationnaire, permettant la formation et la destruction d' O_3 avec un bilan nul. La modification de la concentration d'une de ces espèces entraîne une perturbation de ce cycle et une accumulation de l'ozone dans l'atmosphère.

b) Mécanisme de dégradation avec O_3

Les alcènes et les polyènes peuvent réagir avec l'ozone à des vitesses comparables à celles de la réaction avec HO^* . La réaction s'initie par l'addition de O_3 sur la double liaison et ainsi formation d'un iso-ozonide, selon un mécanisme d'ozonolyse, par exemple (16):



L'iso-ozonide instable se décompose en un aldéhyde ou CH_2O dans cet exemple et un biradical CH_2OO ou CF_3CFOO . Les biradicaux peuvent ensuite réagir avec NO^* pour former un nouvel aldéhyde, soit se réarranger pour donner un acide carboxylique^{3,15}.

En résumé, les trois oxydants principaux sont donc HO^* , O_3 et NO_3^* , avec HO^* principalement le jour (produit par la photolyse), O_3 le jour et la nuit et NO_3^* principalement la nuit (détruit par la photolyse)³. Cependant certains polluants atmosphériques sont inertes chimiquement, et non dégradés par les oxydants. Ils peuvent être transportés jusque dans la stratosphère par les vents où ils arrivent intacts. À ce niveau, ils peuvent être dégradés selon un mécanisme de photodissociation³.

III.2. Photodissociation

Les photons solaires sont susceptibles d'être absorbés par certaines molécules présentes dans l'atmosphère lorsqu'ils possèdent l'énergie appropriée. Ce phénomène d'absorption peut provoquer la rupture des molécules cibles, et amener à la formation de nouvelles espèces chimiques. Il s'agit du

phénomène de photodissociation ou de photolyse. Les mécanismes de dégradation par photolyse concernent les composés avec une réactivité troposphérique faible, générant ainsi une longue durée de vie atmosphérique pour ses composés, et un transport par les vents vers la stratosphère. Il s'agit d'un processus d'élimination atmosphérique important pour de nombreuses substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) et autres produits halogénés. Ainsi, par photolyse, des atomes de chlore ou de brome peuvent être libérés et initier de nouveaux cycles de destruction de l'ozone. L'énergie (ou la longueur d'onde) nécessaire pour la rupture d'une liaison chimique dépend de la composition de la molécule. Les régions d'intérêt pour la photolyse atmosphérique sont entre 190 et 230 nm (dans la stratosphère) et > 290 nm (dans la troposphère et la stratosphère)³. En dehors de cette gamme, les rayonnements sont bloqués par l'absorption de différents gaz présents dans l'atmosphère. Par exemple, la couche d'ozone stratosphérique joue le rôle de bouclier protecteur anti-UV en absorbant l'ensemble des radiations lumineuses pour $\lambda < 295$ nm.

Bien qu'énergétiquement accessibles, la majorité des SACO ne vont pas se photodissocier en raison d'une absorption négligeable dans la gamme de longueurs d'onde d'intérêt.

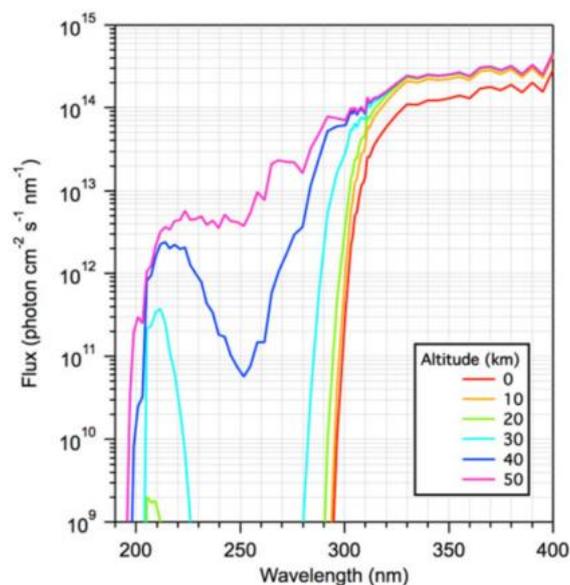


Figure I-9 : Représentation de la dépendance du flux actinique en fonction de l'altitude.
Source : Burkholder³

La Figure I-9 présente le flux actinique, soit le rayonnement total reçu dans toutes les directions par unité de surface, de temps et de longueur d'onde à différentes altitudes. La contribution du flux solaire pour $\lambda < 190$ nm n'est pas représentée sur cette figure. Les radiations VUV pénètrent

uniquement la haute atmosphère, jusqu'à environ 60 km en raison de l'absorption de O₂ et N₂³. La photodissociation à cette altitude se produit principalement selon la raie Lyman-α (121.567 nm), qui se situe dans une fenêtre du spectre d'absorption de O₂. La photolyse VUV joue un rôle de dégradation pour les composés atmosphériques ayant une durée de vie atmosphérique supérieure à environ 300 ans. Il existe cependant à ce jour très peu de données expérimentales³.

Le taux de photodissociation, ou taux de photolyse dépend du rayonnement atmosphérique solaire (appelé flux actinique), et des propriétés de chaque molécule (section efficace d'absorption et rendement quantique). Le taux de photodissociation de chaque espèce chimique est calculé suivant l'équation suivante (17):

$$J(s^{-1}) = \int \sigma(\lambda, T) \cdot \varphi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \quad (17)$$

où $\sigma(\lambda, T)$ (cm²) et $\varphi(\lambda, T)$ (molécule.photon⁻¹) sont respectivement la section efficace d'absorption et le rendement quantique de la molécule considérée et $F(\lambda)$ (photons.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹), le flux actinique. La section efficace d'absorption rend compte de la probabilité de collision entre la molécule considérée et un photon de longueur d'onde donné. Le rendement quantique représente le rapport entre le nombre de molécules évoluant selon le processus de photolyse par le nombre de photons absorbés. On obtient ainsi le taux de photodissociation de la molécule, soit la probabilité que cette molécule se dissocie suite au phénomène de photoabsorption.

Les différentes voies de dégradation atmosphérique ont donc été présentées. Certains polluants atmosphériques sont très stables et inertes chimiquement. Leurs durées de vies sont extrêmement longues, générant des effets néfastes sur des périodes pouvant aller jusqu'au millénaire. Dans ce cas-là, les mécanismes de photodissociation sont prépondérants.

Chapitre II. SACO et PFC

Ce chapitre est consacré à une présentation détaillée des substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO et, en anglais, Ozone-Depleting Substances - ODS) et plus particulièrement des composés perfluorés. En effet, l'accent est porté sur la connaissance des composés perfluorés, leurs rejets dans l'environnement, leurs impacts environnemental ainsi que leur propriétés physico-chimiques.

I. Substances appauvrissant la couche d'ozone

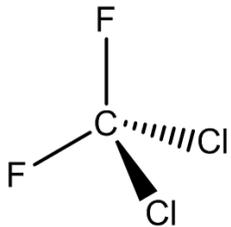
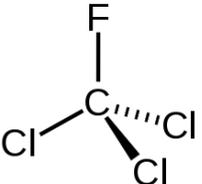
I.1. Présentation des composés

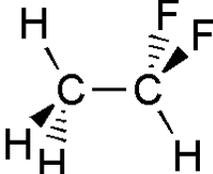
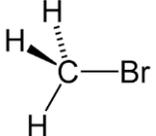
Les substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO), sont des composés organiques stables laissant des catalyseurs radicalaires, tels que le chlore, le fluor et le brome, pénétrer dans la stratosphère. Du fait de leur inertie chimique, ces composés ne sont pas détruits dans la troposphère, et participent ainsi à la destruction de la couche d'ozone. Ces substances peuvent également présenter un effet de serre et contribuer à l'évolution du climat. Les halocarbures, c'est-à-dire des hydrocarbures contenant au moins un composé halogéné, appartiennent à la famille des SACO. Elle comprend (Tableau II-1) :

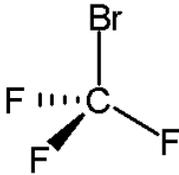
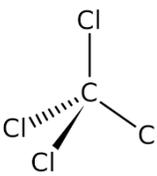
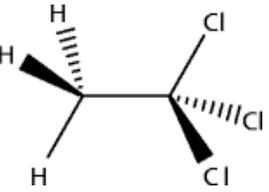
- les CFCs ou chlorofluorocarbures (atomes de carbone, fluor, et chlore)
- les HCFCs ou hydrochlorofluorocarbures (atomes de carbone, fluor, chlore et hydrogène)
- les HFCs ou hydrofluorocarbures (atomes de carbone, fluor, et hydrogène)
- les PFC ou perfluorocarbures (atomes de carbone, fluor)
- et les halons (atomes de carbone, brome, et fluor)

Ces composés peuvent être comparés selon le PRG (potentiel de réchauffement climatique) et leur PDO (potentiel de destruction de l'ozone). Le PDO permet la mesure de l'impact de dégradation relative théorique qu'un composé inflige à la couche d'ozone, par destruction de l'ozone en haute atmosphère. La référence de cette échelle est le trichlorofluorométhane (R-11 ou CFC-11), avec un potentiel de déplétion ozonique 1.0.

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des différents SACO ainsi que leur potentiel de destruction de l’ozone et de réchauffement de la planète ^{1,11}

Composé	Potentiel de destruction de l’ozone (PDO)	Potentiel de réchauffement de la planète (PRG)	Durée de vie dans l’atmosphère (Année)
Chlorofluorocarbones (CFC)			
Exemple: <i>Dichlorodifluorométhane</i> 	0.6 - 1	4 650 - 14 4000	45 - 1700
Hydrochlorofluorocarbones (HCFC)			
Exemple: <i>Trichlorofluorométhane</i> 	0 - 0.2	124 - 14 800	1.3 – 17.9
Hydrofluorocarbones (HFC)			
Exemple : <i>1,1-Difluoroéthane</i>	0	133 – 14 200	1.4 - 270

			
<p>Perfluorocarbones (PFC)</p>			
<p><i>Exemple : perfluorométhane</i></p> 	0	5 000 – 12 000	3 200 – 50 000
<p>Bromure de méthyle</p>			
	0.6	5	0.7
<p>Halons</p>	3 -10	1 640 – 7 140	16 - 65

<p>Exemple : trifluorobromométhane (1301, R13B1, Halon 13B1)</p> 			
<p>Tétrachlorure de carbone</p>			
	<p>1.1</p>	<p>1 400</p>	<p>26</p>
<p>Méthylchloroforme</p>			
	<p>0.1</p>	<p>146</p>	<p>5</p>

- Les CFCs sont des gaz dérivés des alcanes (de 1 à 4 atomes de carbone) dans lesquels tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore et de fluor. Ils sont utilisés dans les systèmes de réfrigération et de conditionnement d'air, les propulseurs d'aérosols, les solvants et les agents moussants. Ils ont été mis au point pour la première fois dans les années 1930 et leur application a pris de l'ampleur après la Deuxième Guerre mondiale en raison de leur non-toxicité et leur ininflammabilité. Les CFCs ont une durée de vie dans l'atmosphère relativement longue de 45 à 100 ans. Ainsi un atome de chlore émis par un CFC peut considérablement endommager la couche d'ozone¹. Tous les CFCs sont d'origines anthropiques, à l'exception notable des composés CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I ¹⁶, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ¹⁷ qui peuvent être émis par les océans. Ces composés ont été commercialisés sous l'appellation "fréon" par la société Dupont.
- Les halons sont des composés comportant des atomes de chlore et de brome, utilisés principalement comme agents d'extinction des feux.

Suite à la mise en place du protocole de Montréal en 1986, des composés plus réactifs chimiquement ont été développés afin de limiter puis à terme stopper l'utilisation de CFCs et des halons.

- Les HCFCs contiennent des atomes d'hydrogène permettant ainsi d'initier une dégradation dans la troposphère avec les radicaux HO^\bullet . Ils ont des durées de vie atmosphérique plus courtes que celle des CFCs ce qui limite leur participation dans l'appauvrissement de la couche d'ozone. Ils ont été développés comme substances de transition des CFCs¹⁸ et sont généralement utilisés pour les réfrigérants, les propulseurs d'aérosols, la fabrication de mousses et le conditionnement d'air.
- Les HFCs et les PFCs ont été identifiés comme substituts potentiels à long terme des SACO car ils ne contiennent ni brome ni chlore. Ils ne participent pas de façon notable à l'appauvrissement de la couche d'ozone et n'appartiennent donc pas à la catégorie des SACO. Ces composés sont donc intéressants pour remplacer certains SACO, bien qu'ils soient considérés comme des gaz à effet de serre.

pour autant exiger de mesures concrètes en matière de limitation des émissions de CFCs et autres substances halogénées destructrices de l’ozone stratosphérique. Cette convention a été suivie en 1987 par le protocole de Montréal²⁰. L’objectif de cet accord est de déterminer des mesures pour réglementer équitablement et éliminer graduellement la production et la consommation de SACO afin de réduire leur abondance dans l’atmosphère, et ainsi protéger la couche d’ozone. Le protocole de Montréal initial nécessitait que les pays développés commencent à éliminer progressivement les CFCs en 1993, et qu’en 1998 ils atteignent une réduction de 50% par rapport aux niveaux de consommation de 1986. Seuls les CFCs et les Halons ont été abordés au cours de cette première version de l’accord. Depuis, le protocole de Montréal a été renforcé en ajoutant des SACO supplémentaires (165 à ce jour) et en établissant des calendriers d’élimination progressive également pour les pays en développement. Récemment, les HFCs ont été ajoutés au programme (2016).

I.3.2. Protocole de Kyoto

L’Organisation des Nations Unies et ses États membres ont adopté en 1992 la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) et, cinq ans plus tard, le Protocole de Kyoto^{1,20}. Il s’agit d’un traité international conçu pour protéger le climat en contrôlant les émissions de HFC, de dioxyde de carbone, de méthane, d’oxyde nitreux, de perfluorocarbones et d’hexafluorure de soufre. Les pays signataires ont accepté de réduire de 5,5% leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990. L’objectif a été atteint avec une réduction supérieure à 20%. Une seconde période d’engagement du protocole a été fixée lors du sommet de Doha en décembre 2012. Elle s’étend du 1er janvier 2013 au 31 décembre 2020. Les États-Unis, alors plus gros émetteurs de gaz à effet de serre, ont signé ce protocole, mais ne l’ont jamais ratifié. Les émissions liées aux libérations des CFCs et HCFCs présents dans les stocks (comme les systèmes de réfrigération ou les mousses) ne sont traités ni par le protocole de Montréal ni par la convention sur le climat et le protocole de Kyoto. Ces émissions pourraient cependant contribuer de manière significative au réchauffement de la planète.

I.4. Stock et émissions actuels

L’action engagée au titre du Protocole de Montréal a conduit à remplacer les CFCs par des HCFCs, HFCs et d’autres produits de substitution. Étant donné, d’une part, que la plupart des substances de remplacement présentent un potentiel de réchauffement global plus faible et, d’autre part, que les rejets d’hydrocarbures halogénés ont accusé un recul, le total des émissions (directes, pondérées par le PRG) d’équivalent CO₂ qui leur sont associées a diminué¹⁰. En effet, les émissions combinées de

CFCs, HCFCs et HFCs en équivalent CO₂ sont passées de 7,5 ± 0,4 Gt éq CO₂ par an dans les années 1990, à 2,5 ± 0,2 Gt éq CO₂ par an dans les années 2000. Cela équivaut respectivement à 33% et 10% à peu près des émissions annuelles de CO₂ produites par la combustion de matières fossiles dans le monde. Les émissions en chlore ont également diminué. Ainsi en 2006, l'équivalent chlore troposphérique effectif, avait diminué de 14 % d'un niveau maximal atteint au milieu de la décennie 1990².

Des substances de remplacement comme les HFCs et PFC sont développées et utilisées par les industriels. L'utilisation de ces substances permet de répondre à la problématique de la couche d'ozone, mais représente une complication sur un autre enjeu environnemental majeur que sont les changements climatiques. En effet, bien qu'elles n'aient pas d'impact sur la couche d'ozone, ces substances sont de puissants gaz à effet de serre qui entraînent une hausse importante du forçage radiatif. Les PFCs possèdent un PRG allant jusqu'à 12 000 pour certains composés. Ils sont inertes chimiquement, possèdent des durées de vie atmosphérique extrêmement longues. Les oxydants atmosphériques n'ont aucun effet sur ces composés. La photolyse dans la haute atmosphère semble représenter la voie de dégradation principale^{18,3} des PFCs à l'exception de CF₄ et C₂F₆. Le lent renouvellement de l'atmosphère au niveau de la haute atmosphère conduit à une faible dégradation et donc à des durées de vie extrêmement longues.

À long terme, l'élévation de la concentration de ces gaz pourrait avoir un impact de plus en plus important sur la couche d'ozone, en refroidissant la stratosphère et en modifiant la circulation stratosphérique. Ainsi la quantité d'ozone augmenterait dans une bonne partie de la stratosphère, mais diminuerait dans certaines régions, par exemple au-dessus de l'Arctique. Une modification de la circulation atmosphérique liée aux changements climatiques pourrait se produire.

L'impact net, sur l'ozone total, de la hausse des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère reste incertain, tant dans son ampleur que dans son sens. Il apparaît donc nécessaire de s'intéresser à ces substances de remplacement de plus en plus utilisées. Dans la suite de ce manuscrit, nous avons décidé de nous focaliser uniquement sur l'étude des PFCs et leur devenir dans l'environnement.

II. Composés perfluorés

II.1. Identité et classement des perfluorocarbones

Les perfluorocarbones ou hydrocarbures perfluorés sont des substances chimiques d'origine exclusivement anthropique, dont le trait commun est d'avoir une chaîne carbonée de longueur variable, sur laquelle l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor (Figure II-2).

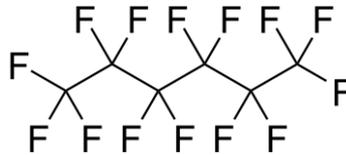


Figure II-2 : Structure du composé perfluorohexane

Certains composés PFCs en plus d'être entièrement substitués, possèdent un groupement fonctionnel (acide carboxylique, acide sulfonique, phosphate, alcool ou ammonium) en bout de chaîne.

Les hydrocarbures perfluorés peuvent être classés en trois catégories²² :

- **Les carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCAs)**

Il s'agit de composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction carboxylique. Les principaux représentants sont l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et l'acide perfluorononanoïque (PFNA).

- **Les sulfonates d'alkyles perfluorés (PFASs)**

Il s'agit de composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction sulfonate. Le principal représentant est le sulfonate perfluorooctane (PFOS).

- **Les fluorotélomères et autres composés à base de PFCs**

Il s'agit de composés perfluorés comportant une chaîne carbonée, généralement de petite taille. On distingue plusieurs sous-catégories de fluorotélomères, dont les alcools (FTOHs), les oléfines (FTOs), les iodures (FTIs).

II.2. Propriétés physico-chimiques

La majorité des PFCs sont composées de deux parties distinctes : (1) une queue hydrophobe/lipophile sur laquelle l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor et (2) une tête polaire (Figure I-3). Il existe certains PFCs composés uniquement d'une chaîne fluorée sans tête polaire.



Figure II-3 : Schéma des perfluorocarbones

Les PFCs présentent une gamme variée de têtes polaires hydrophiles : ① anioniques (ex : sulfonates, sulfates, carboxylates et phosphates), ② cationiques (ex : ammonium quaternaire), mais également ③ non ionique (ex : sucre, polyéthylène glycols) et ④ des amphotères (bétaine)²¹. L'hydrophobicité des chaînes fluorocarbonées offre une propriété unique à la fois hydrophobe et oléophobe aux PFCs. De par leur structure amphiphile, les composés PFCs possèdent des propriétés de tensio-actifs très recherchées par les industriels. La tension superficielle caractérise l'interface entre deux fluides. Le système créé par cette interface tend vers un équilibre de plus basse énergie en modifiant sa géométrie pour diminuer l'aire de cette interface. La force qui maintient le système dans cette configuration est la tension superficielle, autrement appelée énergie d'interface ou énergie de surface. Ils possèdent des propriétés tensio-actives inégalées à la fois dans des solvants aqueux ou organiques, avec des valeurs de tensions superficielles considérablement inférieures à celle des tensio-actifs ordinaires²². Les propriétés obtenues par ces agents de surface en termes de mouillage et d'étalement sont supérieures aux autres tensio-actifs, quel que soit le type de surfaces utilisées (exemples : surfaces humides, plastiques, bois, métaux, surfaces poreuses, et même huileuses). Les agents tensio-actifs fluorés sont également utilisés en tant qu'émulsifiants dans des applications spécialisées pour la préparation de matériaux fluorés (exemple : les fluoropolymères), permettant ainsi d'obtenir une structure homogène au niveau macroscopique²³.

Par ailleurs, l'atome de fluor possède des caractéristiques spécifiques. Il s'agit de l'élément de plus électronégatif. La liaison carbone-fluor est donc très polarisée avec une énergie de liaison très forte (460.24 kJ.mol⁻¹), ce qui contribue à la stabilité, ainsi qu'à son inertie chimique²⁴ et thermique²⁵. Ainsi les PFCs présentent une forte résistance à l'hydrolyse acido-basique, à la photolyse dans les

UV²⁶, à la dégradation microbienne et à la métabolisation par les organismes vertébrés^{3,25,27}. Le fort potentiel d'ionisation de l'atome de fluor (1677.8 kJ.mol⁻¹) et sa faible polarisabilité induisent de faibles interactions inter- et intra- moléculaires. Ils possèdent ainsi des points d'ébullition faibles en comparaison de leur poids moléculaire²⁸. En effet, les interactions Van der Waals entre les chaînes fluorées sont faibles, induisant une faible énergie cohésive. En raison de ces propriétés, les PFCs sont largement utilisés.

II.3. Utilisation industrielle et domestique

Les composés PFCs sont commercialisés depuis les années 1950 et ont été depuis largement utilisés dans de nombreuses applications dans le domaine industriel et domestique. Ils sont utilisés dans l'industrie pour la synthèse d'agents tensio-actifs, de détergents et d'émulsifiants, ainsi qu'en tant que nettoyeurs de surface²⁹. Ils sont particulièrement utiles pour le nettoyage de surfaces dures telles que les bois, le verre, les comptoirs ainsi que les revêtements de sols en raison de leur capacité à diminuer la tension de surface, augmenter la mouillabilité et stabiliser la mousse. Ils s'avèrent donc utiles pour le nettoyage de sols en fournissant une couche protectrice sur la surface, permettant de réduire l'adhérence des saletés. Les composés fluorés sont utilisés dans la fabrication de substances hydrofuges, oléofuges, anti-salissantes et imperméables aux graisses, substances appliquées sur les tissus, les emballages, les tapis, moquettes... Mais également en tant qu'imperméabilisants pour les cuirs et textiles.

De plus, les tensioactifs fluorés sont bien adaptés pour la formation de mousses anti-incendie afin de combattre les feux de liquides inflammables³⁰. Les surfactants fluorés sont utilisés depuis des décennies comme ingrédients essentiels dans la mousse anti-incendie, mousse aqueuse filmogène aqueuse (Aqueous film-forming foams, AFFF). Grâce à leurs propriétés de mouillage et d'étalement, les AFFFs sont plus efficaces pour la lutte contre les incendies en comparaison des autres substances non fluorées¹⁹. De plus, ils permettent d'éviter le redémarrage des feux³¹. L'efficacité exceptionnelle de lutte contre les incendies de la mousse anti-incendie est due à la formation et à la propagation d'un film aqueux formé par les mousses au-dessus du liquide hydrocarboné à l'origine de l'incendie²⁹. Ils sont également utilisés pour la synthèse de composés fluorés. Ils agissent en tant que catalyseurs dans des réactions de polymérisation où d'autres catalyseurs se dégraderaient trop vite.

En raison de leurs propriétés exceptionnelles et malgré leurs coûts élevés, les composés perfluorés ont étendu progressivement leurs domaines d'application au cours des dernières décennies, entraînant ainsi des rejets dans l'environnement.

III. Rejets dans l'environnement

III.1. Les sulfonates d'alkyles perfluorés (PFASs)

Le PFOS est le premier alkyle perfluoré dont la présence dans l'environnement a été rapportée³² (Figure II-4). En 2000, le principal producteur de PFOS et de ses précurseurs (la société 3M) a décidé d'interrompre la production de ses substances pour la fin de l'année 2002³³. Ainsi, des alternatives au PFOS sont proposées. Il s'agit généralement de chaînes perfluorées avec un nombre d'atomes de carbone réduit (< à 8)³⁴.

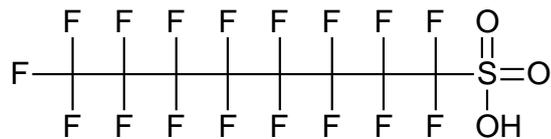


Figure II-4 : Structure développée de l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) $C_8HF_{17}SO_2OH$

III.1.1. Les sources de contamination directe

a) Les industries synthétisant des PFASs

Les sulfonates d'alkyles perfluorés (PFASs) ont été synthétisés depuis les années 60 par la société 3M, sur trois sites principaux aux États-Unis ainsi qu'en Belgique, Italie, Allemagne, Suisse, Russie, Chine, Inde et Japon³⁵. Entre 1957 et 2002, la production de PFOS et de composés à base de PFOS aurait été entre 65 à 160 tonnes, avec un maximum de production atteint en 2000 (3 700 tonnes)³⁵.

Certains prédisent une production mondiale allant jusqu'à 96 000 tonnes entre 1970 et 2002³⁶. Les déchets sont soit incinérés, déposés en décharge ou directement rejetés dans l'eau. Pour la principale usine 3M, pour l'année 1998, les rejets dans l'eau ont été estimés à 4.5 tonnes et à 8.6 tonnes dans l'atmosphère³⁵. Pour la période 1957 à 2010, entre 75 et 299 tonnes de PFOS, et entre 681 et 905 tonnes de produits à base de PFOS auraient été rejetées dans l'environnement³⁵. Des estimations plus faibles de rejets sont également rapportées dans la littérature avec pour la période de 1970 à 2002, 6.5 à 130 tonnes de PFOS et 650 à 2 600 tonnes de produits à base de PFOS rejetés dans l'environnement³⁶. Il faudra attendre la fin des années 1990 pour voir ces usines s'équiper de stations de traitement spécifiques permettant de réduire de 40 à 50% leurs rejets dans l'environnement³⁶.

b) **Les industries utilisant des PFAS**

a) **Les industries utilisant des PFAS**

Les produits à base de PFOS ont été utilisés pour des applications de traitements antisalissure pour les tapis, les vêtements, les traitements anti-graisse pour les papiers et les emballages, les fluides hydrauliques pour l'aéronautique et les mousses anti-incendie³⁶.

À partir des années 70, les produits à base de PFOS ont remplacé les alkyles fluorés dans les mousses anti-incendie. Entre 1970 à 2002, pour cette seule application 10 000 tonnes de PFOS ont été produites³⁶.

c) **Les produits industriels et domestiques à base de PFASs**

32 000 tonnes de PFOS auraient pénétré dans l'environnement par le biais de produits industriels et domestiques³⁶.

III.1.2. Les sources de contamination indirectes

Une liste de composés susceptible de se dégrader sous la forme de PFOS a été établie par l'OCDE³⁷. La présence de PFOS résiduel dans les produits finis à base de PFOS, ainsi que la dégradation de ces derniers auraient contribué à la dissémination de 6 à 232 tonnes dans l'environnement entre 1957 et 2010³⁵.

III.2. Les carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCAs)

Les sources d'introduction dans l'environnement de PFCAs proviennent majoritairement du PFOA (acide perfluorooctanoïque) (Figure II-5). Elles peuvent être classées en deux catégories : les sources directes résultant de la fabrication et de l'utilisation de PFOA et les sources indirectes où le PFOA est présent en tant qu'impuretés de réaction chimique, ou alors en tant que produit de dégradation³³.

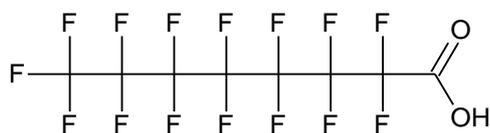


Figure II-5 : Structure développée de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) C₈HF₁₅O₂

III.2.3. Les sources de contamination directes

a) **Les industries synthétisant du PFOA**

La synthèse des carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCAs) a commencé en 1947 selon le principe de fluoration électrochimique. Entre 1947 et 2002, cette technique a été utilisée pour former 80 à 90% de la production mondiale de PFOA. Les plus gros sites de synthèse étaient situés aux États-Unis, en Belgique, Italie, ainsi que quelques petits sites au Japon. Entre 1995 et 2002, la production totale de PFOA et de ses sels associés est estimée à 200-300 tonnes par an dans le monde (Europe, États-Unis et Japon combinés)³⁸.

b) **Les industries utilisant du PFOA pour la synthèse de fluoropolymères (PTFE, ...)**

La synthèse du PFOA est un des plus gros consommateurs depuis les années 1950 d'alkyles perfluorés. En effet, il y est utilisé comme auxiliaire pour le phénomène de fluoropolymérisation (solubilisation des fluoromonomères, afin de faciliter leur polymérisation en phase aqueuse)³⁹. Il est particulièrement utilisé pour la synthèse de fluoropolymères PTFE, qui est par la suite utilisé pour les instruments de cuisine antiadhésifs, l'électronique, les semi-conducteurs, les textiles et le revêtement de câbles³³. Le PFOA peut être retrouvé dans les rejets des industries synthétisant des fluoropolymères, il n'est pas incorporé directement dans la structure du polymère³³. Entre 1951 et 2004, 2 000 à 4 000 tonnes de PFOA auraient été émises dans l'environnement par les industries synthétisant du PTFE. Les compartiments environnementaux concernés par ces rejets sont principalement l'eau (65%), l'atmosphère (23%) et les sols (12%)³³.

Par ailleurs, selon la structure solide ou liquide du fluoropolymère, une teneur résiduelle en PFOA peut subsister. Pour le PTFE sous forme solide, 99% du PFOA est éliminé. En revanche, pour le PTFE sous forme liquide (16% des ventes), une teneur résiduelle en PFOA peut atteindre les 7 000 ppm³³. Des solutions de PTFE sont pulvérisées pour le revêtement de tissus et de surfaces métalliques. Une succession d'étapes de traitements ont lieu, dont des étapes de traitement thermique au cours desquelles 62% du PFOA est détruit et les 38% restant sont émis dans l'environnement. Entre 1952 et 2004, 200 à 300 tonnes de PFOA sont se retrouvés dispersées ainsi dans l'environnement³³.

c) **Les mousses anti-incendie**

Les alkyles perfluorés (PFCAs) ont été utilisés dans la formation de mousses de 1965 à 1975. Elles ont été employées sur les bases militaires, les raffineries et sites de production de pétrole et de gaz, ainsi que les aéroports. L'utilisation de ces mousses au cours d'exercices a conduit à la contamination

directe des sols, des eaux et des océans. Au cours de ces dizaines d'années, 50 à 100 tonnes de ces mousses ont ainsi été répandues dans l'environnement³³. À partir des années 70, les produits à base de PFOS ont remplacé les alkyles fluorés dans ces mousses. Cependant ces produits contiennent des impuretés de PFCAs, ces mousses restent donc une source de contamination de carboxylates d'alkyles perfluorés. Bien que la production de mousse à base de PFOS ait été arrêtée, elles sont encore utilisées en attendant l'épuisement des stocks. Entre 1974 et 2005, 3 à 30 tonnes d'alkyles perfluorés ont été émises dans l'environnement par cette source³³.

d) Autres usages industriels et domestiques des PFCAs

Les alkyles perfluorés et leurs dérivés sont utilisés dans un ensemble de produits à usage industriels et domestiques, entraînant ainsi leur entrée dans l'environnement de façon très diffuse. De multiples applications et brevets ont ainsi été décrits dans la littérature, sans qu'il soit possible de connaître précisément les quantités utilisées par ces applications. Entre 1960 et 2000, 40 à 200 tonnes de PFCA ont pénétré dans l'environnement par le biais de ces usages³³.

III.2.4. Les sources de contamination indirectes

a) Les produits à base de PFOS

La teneur résiduelle estimée en PFCAs dans les produits à base de PFOS est estimée entre 200 et 1 600 ppm. Ces PFCAs sont des alkyles perfluorés, linéaires et ramifiés, majoritairement sous la forme de PFOA, mais avec la présence concomitante de perfluorés de 4 à 9 carbones³³. Entre 1960 et 2002, de 20 à 30 tonnes d'alkyle perfluorés ont été émises dans l'environnement à travers l'usage et la production de composés à base de PFOS³³

b) La dégradation des fluorotélomères

La majorité des substances hydrofuges, oléofuges, anti salissantes et imperméables aux graisses sont élaborés à partir de fluorotélomères. Entre 1974 et 2004, la quantité de PFCAs émise dans l'environnement suite à la dégradation de fluorotélomères est comprise entre 6 et 130 tonnes³³.

c) La présence de résidus dans les fluorotélomères

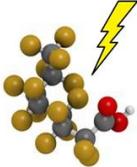
Lors de la synthèse des fluorotélomères, une teneur résiduelle en PFCAs peut subsister dans le produit final³⁴. Entre 1974 et 2004, la quantité de PFCAs rejetés suite à la présence de résidus dans les fluorotélomères est comprise entre 0.3 et 30 tonnes³³

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des sources de contaminations directes et rejets environnementaux estimés du PFOA et PFOSs, ainsi que des dérivés

Sources directes	Rejets environnementaux estimés en tonnes en PFOS et dérivés	Rejets environnementaux estimés en tonnes en PFOA et dérivés
Usine de synthèse de PFASs 	Entre 1957 et 2010 : 75 à 299 tonnes de PFOS 681 à 905 tonnes de dérivés du PFOS	Entre 1951 et 2004 : 400 à 700 tonnes de PFOA
Usine utilisatrice de PFASs et fluoropolymères 	Entre 1957 et 2002 : 26 à 500 tonnes de PFOS 2600 tonnes de dérivés du PFOS	Entre 1951 et 2004 : 200 à 300 tonnes de PFOA

<p>Usine de synthèse de fluoropolymères</p> 		<p>Entre 1951 et 2004 : 2 000 à 4000 tonnes de PFOA</p>
<p>Mousse anti-incendie</p> 	<p>Entre 1970 et 2002 : 91 à 460 tonnes de PFOS 9150 tonnes de dérivés du PFOS</p>	<p>Entre 1965 et 1974 : 50 à 100 tonnes de PFCAs</p>
<p>Autres usages industriels et domestiques</p>	<p>Entre 1970 et 2002 : 320 à 1600 tonnes de PFOS 32 000 tonnes de dérivé du PFOS</p>	<p>Entre 1960 et 2000 : 40 à 200 tonnes de PFCAs</p>

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des sources de contaminations indirectes et rejets environnementaux estimés du PFCA et PFAS

Sources indirectes	Rejets environnementaux estimés en tonnes en PFOA et dérivés	Rejets environnementaux estimés en tonnes en PFOS et dérivés
Impuretés contenues dans les produits à base de PFOS 	Entre 1960 et 2002 : 20 à 30 tonnes d'alkyles perfluorés	Entre 1957 et 2010 : 6 et 232 de dérivés du PFOS
Dégradation des fluorotélomères 	Entre 1974 et 2004 : 6 à 130 tonnes d'alkyles perfluorés	
Impuretés contenues dans les produits à base de fluorotélomères 	Entre 1974 et 2004: entre 0.3 et 30 tonnes d'alkyles perfluorés	

IV. Impact environnemental des PFCs

IV.1. Concentration dans l'environnement

IV.1.1. Persistance

Les fluorotélomères et autres composés perfluorés peuvent se dégrader dans l'environnement en carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCAs) et en sulfonates d'alkyles perfluorés (PFASs). Ces deux groupes représentent le stade ultime de la dégradation des composés perfluorés dans l'environnement⁴⁰. Très persistants et résistants à la dégradation, ces composés sont par la suite retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement et dans la chaîne alimentaire.

IV.1.2. Dans l'atmosphère

Une étude a été réalisée afin de connaître les concentrations d'un grand nombre de PFCs en différents points de la planète³⁹. Ainsi la teneur totale en PFCs en phase gazeuse est de 4.5 pg.m⁻³ dans l'océan Austral et de 335 pg.m⁻³ au niveau de l'Europe. La teneur totale en PFCs diminue lorsque l'on s'éloigne des continents et elle est plus importante au niveau de l'hémisphère nord que de l'hémisphère sud. La présence de fluorotélomères d'alcool³⁹, de PFCAs, et de PFASs⁴¹ a été détectée et mesurée en différents points des États-Unis. La présence de PFCs dans l'air est confirmée. Les transports atmosphériques constituent une autre voie d'entrée de ces composés dans l'environnement et permettent d'expliquer la contamination de zones éloignées de toute activité humaine³².

IV.1.3. Dans l'eau

La solubilité de substances perfluorées neutres (par exemple le perfluorooctane ou l'alcool fluorotélomère) est faible à la fois dans l'eau et dans les solvants organiques. Au contraire, les substances perfluorées anioniques (par exemple le PFOA ou le PFOS) contiennent à la fois une extrémité hydrophobe et une extrémité hydrophile et peuvent être très solubles dans l'eau.

a) Dans les eaux continentales

La détection de fortes teneurs en PFOA traduirait la proximité d'activités industrielles alors que de faibles teneurs proviendraient de l'utilisation de produits domestiques contenant ce composé ou des précurseurs³⁹. Depuis 2002, la production de la substance PFOS a été stoppée. Sa présence ne peut s'expliquer que par l'usage de produits domestiques contenant ce composé ou bien de précurseurs. Une étude réalisée sur les Grands Lacs d'Amérique du Nord a mis en évidence la présence de plusieurs précurseurs du PFOS³⁹.

La contamination des eaux continentales par les PFC est maintenant un fait largement documenté^{42,43}. Les valeurs moyennes retrouvées sont de l'ordre de plusieurs dizaines de ng.L⁻¹ pour des composés comme le PFOA et le PFOS. Certaines études ont signalé des valeurs extrêmes de 1 090 ng.L⁻¹ pour le PFOS³² et de 1 270 ng.L⁻¹ pour le PFOA⁴². Les composés ayant des chaînes perfluorées longues (C > 9) sont moins fréquemment détectés dans les eaux. Ceci peut s'expliquer par les quantités moindres utilisées de ces substances, ainsi que leur faculté à s'adsorber et se bioaccumuler dans les sols⁴⁴.

b) Dans les eaux potables et les eaux conditionnées

Il existe peu de données sur ces catégories d'eau. Les études menées montrent tout de même que l'on retrouve rarement des PFCs ayant plus de 8 atomes de carbones fluorés³². Concernant les systèmes de potabilisation des eaux, les systèmes membranaires semblent offrir une grande efficacité⁴⁵. En revanche, la capacité des charbons actifs apparaît très controversée^{32,46}. Ils offriraient une bonne élimination des PFCs, mais seulement dans les premiers mois d'usage. Les systèmes de filtrations sur sable et de chloration ne sont d'aucune efficacité pour éliminer ces composés⁴⁷. On peut en conclure que les eaux conditionnées en bouteilles sont généralement exemptes de PFCs. Les teneurs maximales par composé perfluoré individualisé ne dépassant jamais les 150 ng.L⁻¹ avec des valeurs moyennes se situant autour des quelques ng.L⁻¹.

c) Dans les eaux saumâtres et marines

Uniquement sur l'année 2007, l'Europe a déversé dans ses mers côtières 20 tonnes de PFOS et 30 tonnes de PFOA⁴⁸. Dans les océans, les PFCs sont majoritairement sous leur forme dissoute⁴⁸. Une étude réalisée sur une colonne d'eau a montré un enrichissement notable en PFOA et PFOS au niveau de l'interface air/eau. Une étude menée sur deux ans a suivi l'évolution des teneurs en PFOS et PFOA dans une baie japonaise. Aucune variation des teneurs au cours du temps n'a été observée³². Les concentrations retrouvées en mer sont de l'ordre de quelques ng.L⁻¹, à l'exception de certains bays très pollués³². Il n'en demeure pas moins que la mer constitue probablement l'exutoire final des rejets de ces substances.

d) Dans les précipitations

De manière générale, la détection de PFCs dans les précipitations est assez fréquente. Les concentrations retrouvées sont relativement faibles (< 10 ng.L⁻¹), avec cependant quelques valeurs extrêmes comme pour le PFOA retrouvé à 89 ng.L⁻¹ en Amérique du Nord⁴⁴. Une étude a établi la relation entre la présence de PFCs dans les précipitations et le trajet des masses d'air au-dessus de zones très urbanisées⁴⁴.

IV.1.4. Dans les sédiments

Il existe peu d'études concernant l'étude de la présence de PFCs dans les sédiments. Les concentrations les plus élevées ont été observées pour les PFOS (11 ng.g^{-1})³² et le PFOA (6.3 ng.g^{-1})⁴⁸. Les fréquences de détections dans les sédiments sont relativement faibles en comparaison des études sur les substances dissoutes³².

IV.1.5. Dans le biote aquatique

Les composés perfluorés sont libérés dans l'environnement et peuvent ainsi s'introduire dans la chaîne alimentaire. Par un phénomène de bioaccumulation, la concentration augmente à chaque niveau de la chaîne trophique. Les premières données de bioaccumulation concernent le PFOS⁴¹. L'étude a été réalisée sur une quinzaine d'espèces de mammifères marins dans les eaux côtières de la Floride, de la Californie, de l'Alaska et de l'Arctique. Le PFOS a été détecté dans le foie et le sang de mammifères marins y compris ceux des eaux arctiques, témoignant de la distribution mondiale du PFOS y compris dans des zones éloignées. Par la suite, des études ont étudié la teneur en PFCAs et PFASs chez différentes espèces marines. Dans la majorité des cas, la teneur en PFOS est la plus élevée, avec en deuxième position le PFOA⁴¹. Chez certaines espèces (phoques⁴⁹, tortues⁵⁰) il a été constaté ces dix dernières années une décroissance de la teneur en certains PFCs notamment les composés possédant une chaîne fluorée de 5 à 8 atomes de carbones. Ceci s'expliquerait par la substitution de composés à longues chaînes par des composés avec des chaînes plus courtes et ainsi moins bioaccumulables. En revanche, la teneur des composés possédant plus de 8 atomes de carbones fluorés resterait stable. Des teneurs en PFCs allant, par exemple, jusqu'à 700 ng.L^{-1} de PFOA et $52 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de PFOS dans le sang de morues⁵¹ et 126 ng.g^{-1} de PFOA et 4.3 ng.g^{-1} de PFOS dans la chair de mollusques⁵² ont été relevées. Les substances fluorées s'accumulent dans le foie et dans le sang et de manière plus importante pour les chaînes perfluorées possédant un nombre de carbones supérieur à 6³².

IV.2. Comportement dans l'environnement

Comme mentionné précédemment, les composés perfluorés et fluorotélomères peuvent se dégrader en PFCAs ou PFASs. Ces deux groupes constituent le stade ultime de la dégradation dans l'environnement des composés perfluorés.

IV.2.1. Dégradation dans l'atmosphère

Les mécanismes de dégradation dans l'atmosphère par les radicaux HO^{*} sont négligeables pour les composés PFCs entièrement fluorés⁵³.

En revanche, la dégradation des fluorotélomères d'alcool peut être initiée par les radicaux HO^{*}, par abstraction d'un atome d'hydrogène suivit par une réaction d'oxydation^{54,55}. La longueur de la chaîne fluorée n'a pas d'impact sur le mécanisme de dégradation. Concernant la dégradation d'un fluorotélomère d'alcool, le produit de dégradation formé est l'aldéhyde correspondant. Par la suite, cet aldéhyde est dégradé en PFOA ou autres PFCAs^{55,56}. La durée de vie atmosphérique estimée d'un fluorotélomère de la forme F(CF₂)_nCH₂OH (n=1-4) en présence de radicaux HO^{*}, a été estimée à 164 jours en moyenne. D'autres études ont montré que sous l'action de radicaux HO^{*}, les oléfines FTOs⁵⁷ ou les iodures FTIs⁵⁸ pouvaient également se dégrader en PFCAs dans l'atmosphère. Les processus de dégradation des fluorotélomères par les radicaux sont une large source de formation de PFCAs. Leur dégradation atmosphérique contribue à la dissémination généralisée et à la présence de PFCAs dans des zones reculées⁵⁶.

Les substances à base de PFOS telles que F(CF₂)₈SO₂N(R₁)CH₂CH₂OH peuvent également être dégradées par les radicaux HO^{*}. Deux voies de dégradation ont été décrites⁵⁶. La première implique l'addition d'un radical HO^{*} sur l'atome de soufre et le clivage subséquent de la liaison S-C ou S-N. Le clivage de la liaison S-N entraînera la formation de PFOS, alors que le clivage de la liaison S-C aboutira finalement à la formation de PFOA ou autres PFCs. Il n'y a pas d'intermédiaires stables connus pour ce type de mécanisme d'addition de radical HO^{*}. La deuxième voie implique l'abstraction d'un atome d'hydrogène présent sur un substituant alkyle, puis un mécanisme de N-désalkylation. Les produits de dégradation intermédiaire peuvent inclure diverses cétones et aldéhydes. Dans l'ensemble, les produits intermédiaires sont dans ce cas plus résistants aux réactions radicalaires HO^{*} que les substances de départ à base de PFOS⁵⁹.

IV.2.2. Dégradation dans le biote

La présence répandue de certains composés perfluorés dans l'environnement chez certaines espèces animales ainsi que chez l'homme a attiré l'attention. Bien que les études montrent que le PFOA et le PFOS ne s'accumulent pas dans les poissons, les mesures sur le terrain suggèrent un potentiel de bioamplification dans certaines chaînes alimentaires marines ou dans certains biotes³⁴. Giesy et al.²⁷ ont mesuré l'accumulation de PFOS pour différentes espèces de poissons. Ils ont remarqué que les taux de PFOS retrouvés chez les poissons carnivores étaient plus élevés que ceux retrouvés chez les

poissons les alimentant. La même expérience avec un résultat similaire a été réalisée sur des ours polaires se nourrissant d'espèces situées à un niveau trophique inférieur⁶⁰. Ces études témoignent de la bioaccumulation du PFOS au cours de la chaîne trophique. D'autres études similaires de bioaccumulation ont été réalisées pour des truites⁶¹, anguilles⁵¹ avec au final un résultat similaire.

Les PFCs à longues chaînes carbonées sont directement bioaccumulés dans le biote³⁴. En revanche, les composés à chaînes plus courtes retrouvés chez les espèces vivantes proviennent d'une métabolisation préalable de PFCs à longues chaînes par le biote. Des études ont été réalisées sur des souris⁶² et des truites, rats⁶³

Le potentiel de bioaccumulation des espèces fluorées diffère significativement en fonction des espèces. Chez l'homme le temps de demi-vie du PFOA dans le sang humain est de 3.8 années alors que pour les rats il varie de 3 heures à 9 jours en fonction de l'individu et du sexe⁶⁴. Les composés fluorés à longues chaînes ont une durée de demi-vie plus longue que les composés à chaînes plus courtes⁶⁴. En raison de leurs propriétés répulsives vis-à-vis de l'eau et des graisses, les PFCs ne sont pas accumulés dans les tissus adipeux comme beaucoup d'autres substances bioaccumulables. Ils se lient préférentiellement aux protéines et s'accumulent principalement dans le foie⁶² et dans le sang²⁷.

IV.2.3. Dégradation par les micro-organismes

La majorité des études sont généralement conduites en condition aérobie, sur des sols ou avec des boues issues de stations d'épuration. La dégradation par voie aérobie en présence de micro-organismes issus de boues municipales activées a été mise en évidence pour certains fluorotélomères. La technique des boues activées est un processus de dépollution par dégradation de la matière organique par des bactéries qui seront par la suite elles-mêmes digérées par des microorganismes. Une étude a montré que la dégradation du 8:2 FTOH conduit en outre à la formation de PFOA comme produit de dégradation⁶⁵. Des études similaires ont confirmé la présence de PFOA comme produit de dégradation, ainsi que d'autres métabolites⁶⁶. Les mécanismes de dégradations se font selon des processus de défluorination et de minéralisation par des micro-organismes formant des métabolites de carbone fluorés plus courts⁶⁵. Les durées de vie estimées sont ainsi de l'ordre de quelques jours⁶⁶ à des semaines⁶⁵.

Les composés à base de PFOS se dégradent à une vitesse similaire à celle de fluorotélomères, avec le PFOS comme produit ultime⁶⁷. En revanche, la dégradation des polymères est beaucoup plus lente. Une étude réalisée sur un polymère de fluoroacrylate pendant deux ans a permis d'établir un temps

de demi-vie du composé de 1 200 à 1 700 ans en se basant sur le taux de formation de PFOA à partir du polymère⁶⁸. Ces différents processus de dégradation amènent à une augmentation de la quantité de PFOA et de PFOS dans l'environnement.

IV.3. Impact sur l'homme

Les composés PFCs étant très persistants dans l'environnement, bioaccumulatifs et retrouvés dans l'environnement, l'eau et les sols, la question de la sécurité sanitaire de ces composés chez la population générale s'est rapidement posée. Dès les années 1980, la toxicité du PFOS a été suspectée chez les animaux⁶⁹. Et depuis, de nombreuses études de recherches toxicologiques et d'expositions ont été réalisées. Les PFCs sont à la fois hydrophobes et lipophobes. De ce fait, ils se lient préférentiellement aux protéines présentes dans le plasma⁷⁰, et dans le foie, notamment aux protéines liant les acides gras du foie⁷¹. Une étude sur des rats a montré que la toxicité du PFOS provient du fait qu'il nuit à la capacité de fixation des protéines liant les acides gras du foie⁷². Cette affinité entre PFCs et protéines est également à la base d'une réduction du taux de cholestérol⁷³. Des études plus récentes ont démontré que les PFCs agissent également comme perturbateurs du système endocrinien⁷⁴. Ils peuvent également perturber certaines voies de la biosynthèse de la testostérone⁷⁵ ou des protéines de transport des hormones thyroïdiennes⁷⁶. Ils sont également soupçonnés d'être à l'origine de cancers de rein et de testicules⁷⁷.

Bien que toutes les voies d'exposition humaine aux PFCs n'aient pas encore été totalement élucidées, plusieurs études ont démontré que la contamination de l'eau de consommation constitue une source d'exposition majeure^{78,79}. L'alimentation⁷¹ et l'environnement intérieur⁸⁰ (poussières présentes dans les habitations) contribuent également de manière très significative à la contamination des êtres humains.

V. Présentation du sujet de la thèse & justification du choix des cibles³⁴

V.1. Présentation du sujet de thèse

Les composés perfluorocarbones sont donc produits industriellement et relâchés dans la biosphère. Ces espèces ont des grandes durées de vie atmosphérique et contribuent à l'augmentation de l'effet de serre. De plus, ces composés sont nocifs pour la santé de l'homme et sont à l'origine d'effets toxiques pour la planète. Des normes ont été mises en place afin de réglementer leur utilisation et leur dissémination dans l'environnement. Parmi les nombreux composés perfluorés, les deux principaux étudiés dans la littérature sont le PFOA et le PFOS. En effet, ils sont les composés finaux de la dégradation de la majorité des composés perfluorés. Ils sont persistants dans l'environnement

et bioaccumulatifs. C'est pourquoi ils sont largement dispersés dans l'environnement et le plus alarmant dans les animaux et les corps humains. Leur toxicité ne semble plus être mise en doute aujourd'hui : ils sont soupçonnés d'être à l'origine d'effets néfastes sur la santé : dérèglement hormonal, cancers. C'est pourquoi nous avons décidé de nous focaliser en particulier sur ces deux composés et plus particulièrement sur leurs mécanismes de dégradation dans l'atmosphère. Comme l'indique la faible constante de Henry ($3.19 \times 10^{-04} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), le PFOS est un composé peu volatil. Concernant le PFOA en raison de sa dissociation dans les milieux aqueux, la constante de Henry ne peut être estimée à partir des valeurs de pression de vapeur et de solubilité. La mise en phase gaz de ces composés semble donc un processus délicat.

V.2. Caractéristiques du PFOS

Le sulfonate de perfluorooctane est un anion totalement fluoré, appartenant à la famille des acides sulfoniques perfluorés (PFSAs)⁸¹. Il est constitué d'une chaîne de 8 carbones et d'une fonction sulfonate. Comme peut en témoigner la faible constante de Henry, et sa solubilité élevée : la substance pénétrera difficilement dans l'atmosphère et son transport dans l'atmosphère à grande distance est peu probable⁸². En revanche, les constantes de Henry des précurseurs du PFOS sont élevées (de l'ordre de $1.9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et peuvent donc se retrouver dans l'air. Sachant que les précurseurs peuvent exister en quantités résiduelles dans les produits de consommation finis, ils peuvent donc s'évaporer dans l'atmosphère. Ces précurseurs se dégradent ensuite en PFOS dans l'environnement⁸³.

V.2.1. Identité

Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS) est anion fluoré appartenant à la famille des sulfonates d'alkyles perfluorés. Il est commercialisé sous forme de sels et de substances dérivés. On entend par substances dérivées, toutes substances comportant le groupement $\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_2$ et pouvant se dégrader par la suite en PFOS dans l'environnement.

Tableau II-4: Identité de la substance PFOS et de ses sels

Numéro CAS	1763-23-1	2795-39-3	29081-56-9
Nom	Acide perfluorooctane sulfonique	Sulfonate de perfluorooctane de potassium	Sulfonate de perfluorooctane d'ammonium
Formule brute	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_2\text{OH}$	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_3\text{.K}$	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_3\text{.N}_4\text{H}$

Formule semi-développée	$ \begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & // \\ \text{F} & \text{S} = \text{O} \\ & & & & & & & & \\ \text{F} & \text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & // \\ \text{F} & \text{S} = \text{O} \\ & & & & & & & & \\ \text{F} & \text{O}^- \text{K}^+ \end{array} $	$ \begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & // \\ \text{F} & \text{S} = \text{O} \\ & & & & & & & & \\ \text{F} & \text{O}^- \text{NH}_4^+ \end{array} $
--------------------------------	---	---	--

Bien que le PFOS existe sous différentes formes (anions, acides, sels) selon l'étude de la société 3M réalisée en 2003, la forme anionique associée à un cation est la plus répandue dans l'environnement et le corps humain⁸³. Dans ce manuscrit, le terme de PFOS a été employé pour désigner l'ensemble des formes possibles.

**Tableau II-5 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctane sulfonique, et de ses sels
Le sulfonate de perfluorooctane de potassium et le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium**

Composé	Propriété	Valeur et commentaire
Acide perfluorooctane sulfonique $C_8HF_{17}SO_2$^{84,85}	État physique (T°C ambiante)	Liquide
	Masse molaire	500.1 g/mol
	Solubilité dans l'eau pure	0.570 g/L à 24 - 25 °C
	Pression de vapeur saturante (20°C) ³⁸	3.31E-04 Pa
	Constante de Henry (calculée)	$3.19 \times 10^{-04} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	Point de fusion	400 °C
	Point d'ébullition	133°C à 0.8 kPa

Sulfonate de perfluorooctane de potassium $C_8HF_{17}SO_3.K^{84,77}$	État physique (T°C ambiante)	Poudre blanche
	Masse molaire	539.1 g.mol ⁻¹
	Solubilité dans l'eau pure	0.680 g.L ⁻¹ à 24-25°C
	Pression de vapeur saturante (calculée)	3.31x10 ⁻⁰⁴ Pa
	Point de fusion	400°C
Sulfonate de perfluorooctane d'ammonium $C_8HF_{17}SO_3.N_4H^{84}$	État physique (T°C ambiante)	Poudre
	Masse molaire	517.1 g.mol ⁻¹
	Solubilité dans l'eau pure	0.519 g.L ⁻¹ à 20°C
	Pression de vapeur saturante (calculée)	3.31x10 ⁻⁰⁴ Pa
	Constante de Henry (calculée)	3.19E-04 Pa.m ³ .mol ⁻¹
	Point de fusion	Poudre

V.2.2. Réglementation

Le PFOS et ses sels dérivés font l'objet de nombreuses réglementations ⁸⁶ :

- La directive 67/584/CEE
- Le règlement (CE) n°1272/2008 (CLP)
- Le règlement REACH
- Le règlement CE n°207/2011
- Le règlement CE n°850/2004
- Le règlement CE n°1223/2009
- Le règlement UE n°10/2011
- Le règlement CE n°689/2008
- Et La directive 2008/105/CE modifiant la directive 2000/60/CE

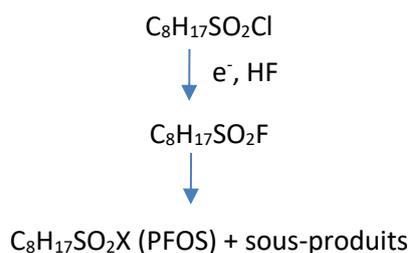
L'acide perfluorooctane sulfonique (CAS 1763-23-1), le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (CAS 29081-56-9) et le sulfonate de perfluorooctane de potassium (CAS 2795-39-3) sont classés toxiques pour la reproduction de catégorie 1B. Dans le cadre du Système global harmonisé (SGH) et du règlement « classification et étiquetage des produits chimiques (CLP) », le PFOS et ses sels font l'objet d'un classement et d'un étiquetage particulier.



Figure II-6: Dénomination de l'acide perfluorooctane sulfonique selon le règlement CLP

V.2.3. Synthèse industrielle du PFOS

Le PFOS est synthétisé majoritairement par la société 3M selon un procédé de fluoration électrochimique (ECF), à partir de $C_8H_{17}SO_2Cl$ ⁸⁷. Ce procédé permet d'obtenir $C_8H_{17}SO_2F$ en remplaçant l'ensemble des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor.



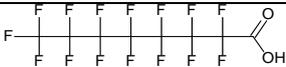
Puis ce produit $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$, va ensuite subir une hydrolyse lente et catalysée à 180°C pour produire le PFOS et ses sels dérivés. Ses sels se dégraderont par la suite en PFOS. Le rendement de cette réaction est de 25 à 45%³⁹.

V.3. Caractéristique du PFOA

L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) est un composé fluoré qui appartient à la famille des carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCA). Il est constitué d'une chaîne de 8 carbones sur laquelle l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor, et d'un groupement carboxyle. Le PFOA possède plusieurs sels : le perfluorooctanoate, le perfluorooctanoate de potassium, le perfluorooctanoate de sodium et le perfluorooctanoate d'argent. Le PFOA est utilisé et vendu commercialement en grande quantité sous la forme de son sel d'ammonium^{88,38}.

V.3.1. Identité

Tableau II-6 : Identité de la substance PFOA

Numéro CAS	335-67-1	
Nom	Acide perfluorooctanoïque	Perfluorooctanoate d'ammonium
Formule brute	$\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{15}\text{NO}_2$
Formule semi-développée		

V.3.2. Propriétés physico-chimiques

Tableau II-7 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) - $\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$

Propriété	Valeur et commentaire
État physique ($T^\circ\text{C}$ ambiante)	Poudre blanche

Masse molaire	414.01 g.mol ⁻¹⁸⁹
Solubilité dans l'eau pure	2.3–4.3 g.L ⁻¹ à 24-25 °C ⁹⁰
Pression de vapeur saturante (25°C) ³⁸	4.2 Pa
Constante de Henry	Non mesurable ^a
Point de fusion	52 - 54°C °C ⁹⁰
Point d'ébullition	188 - 192.4°C ⁹⁰

^a La pression de vapeur du solide PFOA pur est suffisante pour maintenir des concentrations élevées de vapeurs dans l'atmosphère. En pratique, le PFOA se dissociera dans les milieux aqueux, réduisant ainsi sa pression de vapeur au-dessus des solutions aqueuses. La constante de Henry ne peut pas être estimée à partir des valeurs de pression de vapeur et de sa solubilité.

Tableau II-8 : Propriétés physico-chimiques de Perfluorooctanoate d'ammonium - C₈H₄F₁₅NO₂

Propriété	Valeur et commentaire
État physique (T°C ambiante)	Solide
Masse molaire	431.13 g.mol ^{-1 89}
Solubilité dans l'eau pure	2.29- 4.34 g.L ⁻¹ à 24-25°C ⁹⁰
Pression de vapeur saturante (20°C) ³⁸	0.0081 Pa
Constante de Henry	/
Point de fusion	157-165°C
Point d'ébullition	Décomposition à partir de 105°C ⁹¹
Pka	2-3 ²⁸

V.3.3. Réglementation

L'acide perfluorooctanoïque est concerné par plusieurs directives également⁴⁰ :

- La directive 67/548/CEE
- le règlement (CE) n°1272/2008 (CLP)
- Le règlement REACH
- Le règlement (CE) n° 1223/2009
- Le règlement (UE) n°10/2011
- La directive 2000/60/CE.

L'acide perfluorooctanoïque (CAS 335-67-1) est classé cancérogène de catégorie 2 et toxique pour la reproduction de catégorie 1B. Dans le cadre du Système global harmonisé (SGH) et du règlement classification et étiquetage des produits chimiques (CLP), le PFOA fait également l'objet d'un classement et d'un étiquetage particulier.



Figure II-7 : Dénomination de l'acide perfluorooctanoïque selon le règlement CLP

La synthèse des alkyles fluorés a commencé au début des années 50. Entre 2000 et 2002, sous la pression de l'US Environmental Protection Agency (EPA) et suite à la présence de PFOA retrouvé dans l'environnement et le sang humain, la production de PFOA a été stoppée par la compagnie 3M³⁸. En revanche, d'autres compagnies américaines ont continué de produire cette molécule, exclusivement selon le processus de télomérisation, permettant d'obtenir ainsi un rendement de 100%. En 2006, l'EPA et les huit principales industries mondiales des fluoropolymères et fluorotélomères produisant ou manipulant du PFOA ou des substances similaires ont lancé le « 2010/15 PFOA Stewardship Program ». Les sociétés se sont ainsi engagées à réduire de 95% les quantités utilisées et les émissions globales de PFOA et des substances similaires avant 2010, ceci afin d'atteindre leur élimination complète en 2015^{38, 40}. Des alternatives (polymères fluorés produits de façon à minimiser la présence de PFOA ou de ses précurseurs, ou autres polymères et substances non fluorés) sont très largement disponibles. La plupart des producteurs de ces polymères ont modifié leur procédé de production pour ne proposer que des polymères fluorés à basse teneur en PFOA. Toutefois, d'importantes quantités de PFOA continuent d'entrer sur le marché européen sous forme de polymères, ou dans des articles traités⁴⁶ par le biais de

marchés d'Asie du Sud-Est. Après un long processus d'évaluation mené par l'Allemagne et la Norvège, le PFOA, ses sels et substances apparentées ont fait leur entrée dans l'annexe XVII des substances soumises à restriction dans la réglementation REACH. REACH est un règlement européen (règlement n°1907/2006) entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne⁹².

I.1.1. Synthèse industrielle

Le PFOA ainsi que ses sels sont élaborés principalement à partir de deux méthodes : la fluoration électrochimique et la télomérisation⁴⁶. Il s'agit du même processus d'ECF que celui utilisé pour la formation de PFOS, avec pour le PFOA un rendement de 30 à 45%. Concernant le processus de télomérisation, le tétrafluoroéthylène réagit avec d'autres produits chimiques porteurs d'atomes de fluor afin de transformer ces derniers en intermédiaires fluorés qui seront ensuite convertis en PFOA. Un processus de distillation peut être utilisé afin d'obtenir des produits purs. Le procédé de télomérisation produit le PFOA et un grand nombre de composés fluorés de chaînes linéaires ou ramifiées, et de longueurs variables, et donc simultanément plusieurs précurseurs du PFOA. Pour cette raison les précurseurs du PFOA sont parfois appelés des « fluorotélomères ». Les substances de type fluorotélomère peuvent se dégrader par la suite en acides carboxyliques perfluorés, de type PFOA⁴⁰. Notons que l'acide perfluorooctanoïque peut également être produit de façon fortuite en tant qu'impureté lors de la dégradation de la plupart des composés perfluorés⁴⁰.

Les deux procédés permettent d'obtenir, après purification, du perfluorooctanoate d'ammonium avec une grande pureté (> 99%). La fluoration électrochimique produit des mélanges complexes de composés linéaires et ramifiés. Le taux de composés branchés peut atteindre les 30% alors que la télomérisation ne produit que des composés linéaires après distillation. Une fois les produits de base synthétisés par l'un de ces deux procédés, ceux-ci peuvent être ensuite transformés pour donner d'autres dérivés et des polymères.

Aujourd'hui, la présence de PFOA et de PFOS dans l'environnement résulte davantage des activités et usages antérieurs que de foyers de production actuels. En effet, leur production, mise sur le marché et leur utilisation soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituants d'articles sont interdites sauf dérogation.

Chapitre III. Spectroscopie moléculaire - Concepts et méthodes

La spectroscopie moléculaire consiste en l'analyse du rayonnement émis absorbé ou diffusé par un composé, permettant d'accéder aux propriétés des molécules constituantes de ce composé. Ce chapitre commence par des considérations générales sur la structure électronique moléculaire. Puis une seconde partie est consacrée à la structure et l'organisation d'une molécule. Enfin dans une troisième partie, la notion de section efficace est introduite, ainsi que les différents mécanismes de photoabsorption suivant l'absorption d'un rayonnement.

I. Généralités

I.1. Équation de Schrödinger

Les débuts de la chimie théorique datent de 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger proposa une équation différentielle, aujourd'hui équation fondamentale de la chimie théorique connue sous le nom d'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation permet de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique^{93,94}.

L'équation de Schrödinger s'écrit (18):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (18)$$

Où \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien du système (atome, molécule, solide), Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système et E l'énergie totale. L'Hamiltonien \hat{H} contient différents termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Pour un système composé de N atomes et de 2n électrons, l'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante (19) :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (19)$$

Energie cinétique des électrons	Energie des potentielle des électrons dans le champ des noyaux	Energie de répulsion électrostatique entre les électrons	Energie cinétique des noyaux	Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux
---------------------------------	--	--	------------------------------	---

Avec \hbar la constante de Planck h divisée par 2π , m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron, M_A la masse du noyau A, r_{KA} la distance entre l'électron K et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_A^2 est le laplacien du k ème électron.

Pour plus de simplicité, nous utiliserons l'hamiltonien sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle (électrostatique) (20) :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (20)$$

Avec \hat{T}_N l'énergie cinétique des noyaux, \hat{T}_e l'énergie cinétique des électrons, \hat{V}_{NN} l'interaction noyaux-noyaux, \hat{V}_{eN} , l'interaction électron-noyaux, et \hat{V}_{ee} l'interaction électron-électron.

Les inconnues à déterminer dans cette équation de Schrödinger sont la fonction d'onde Ψ et l'énergie E associée. Toutes les informations qui peuvent être obtenues d'un système constitué de particules sont contenues dans la fonction d'onde Ψ . Il s'agit d'une fonction complexe dépendant des positions de toutes les particules. La fonction d'onde au carré, Ψ^2 , représente la probabilité de présence des particules. La résolution de cette équation conduit à une infinité de solutions appelées états quantiques. Il s'agit d'une équation aux valeurs propres : pour chaque état quantique, une énergie et une fonction d'onde lui sont associées. L'état fondamental correspond à l'état de plus basse énergie. Les autres états avec des énergies plus grandes correspondent aux états excités. Cette équation prend en compte l'ensemble des interactions pour toutes les paires de particules dans l'opérateur hamiltonien, et ne peut donc être résolue que pour des systèmes très simples. La résolution de cette équation pour les systèmes polyélectroniques nécessite le recours à des approximations, telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale.

1.2. Approximation Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons et celui de noyaux, soit à séparer la partie électronique et la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est justifiée par le fait que les noyaux ont des vitesses moyennes beaucoup plus faibles que celles des électrons en raison de leur masse plus grande⁹⁵. Ceci revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, une pour la partie nucléaire et une pour la partie électronique. Puisque la fonction d'onde

nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires. La fonction d'onde du système dans l'approximation de Born et Oppenheimer peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions. L'hamiltonien devient alors (21):

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \widehat{T}_e + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} & \widehat{H}_{el} & \text{est l'hamiltonien électronique.} \\ \widehat{H}' &= \widehat{H}_{el} + \widehat{V}_{NN} \end{aligned} \quad (21)$$

Le mouvement des électrons étant ainsi découplé de celui des noyaux, on pourra pour chaque géométrie d'une molécule calculer une fonction d'onde purement électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ électrique des noyaux fixes. Ainsi la résolution de cette équation électronique permet d'obtenir les états quantiques électroniques et plus particulièrement les énergies de ces états en fonction de la position des noyaux, nommés surface d'énergie potentielle. On s'intéresse alors dans ce cas à l'état électronique fondamental, ainsi qu'aux premiers états électroniques excités. Bien que simplifiée par rapport à l'équation d'origine, l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue analytiquement pour les systèmes à plus d'un seul électron. Ainsi une seconde approximation a été développée, sous le nom d'approximation orbitalaire.

1.3. Approximation orbitalaire

Cette seconde approximation, l'approximation orbitalaire a été introduite par Hartree en 1928⁹⁶. Elle consiste à remplacer la fonction d'onde exacte Ψ d'un système à N électrons par une fonction d'onde approchée Φ_0 qui est un produit de fonctions d'onde monoélectroniques (22):

$$\psi \approx \Phi_0 = \varphi_1 * \varphi_2 * \dots * \varphi_N \quad (22)$$

où φ_1 est la fonction d'onde décrivant l'électron 1 dans l'orbitale 1, φ_2 est la fonction d'onde décrivant l'électron 2 dans l'orbitale 2, etc. L'hamiltonien H_{el} est remplacé par un hamiltonien effectif H_{eff} séparable en une somme d'hamiltoniens électroniques $H(i)$, chacun d'eux ne s'appliquant qu'à un seul électron i (23) :

$$H^{eff} = \sum_i H(i) \quad (23)$$

Cette situation correspond à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et le champ moyen créé par les autres électrons. Ce

champ détermine pour chaque électron une fonction propre φ_i et une énergie propre E_i . L'orbitale φ_i fixe les limites spatiales dans lesquelles l'électron i se trouve et l'énergie E_i est l'énergie de liaison entre cet électron et le reste de la molécule.

Par ailleurs le symbole $*$ dans l'équation (23) est un produit antisymétrique. La fonction d'onde approchée Φ_0 de la forme d'un produit antisymétrique d'orbitales s'appelle un déterminant de Slater. La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli⁹⁷, selon lequel plusieurs particules à spin $\frac{1}{2}$ (les fermions) ne peuvent occuper le même état quantique. Ce principe stipule qu'au maximum deux électrons de spins différents peuvent se trouver dans une même orbitale spatiale. Cette approximation est utilisée dans la méthode de Hartree-Fock (HF). Elle consiste dès lors, à rechercher les spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système.

II. Structure moléculaire

II.1. Organisation d'une molécule

II.1.1. Molécule

Une molécule correspond à un groupe d'atomes reliés ensemble par le biais de liaisons chimiques pour former un système stable.

II.1.2. Liaison chimique

Il existe principalement trois sortes de liaisons chimiques : la liaison de Van Der Waals, la liaison ionique et la liaison covalente. La liaison ionique peut se former entre deux ions de signes contraires, des forces du type électrostatique entre les ions entrent en jeu. Ce type de liaison ne nous intéresse pas dans cette thèse, nous nous focaliserons uniquement sur la liaison chimique covalente.

La liaison covalente est caractérisée par le partage d'électrons entre les atomes liés entre eux, formant un système énergétiquement plus stable que lorsque les atomes sont isolés. Le dihydrogène est pris pour exemple afin d'illustrer l'existence d'une liaison chimique entre deux atomes.

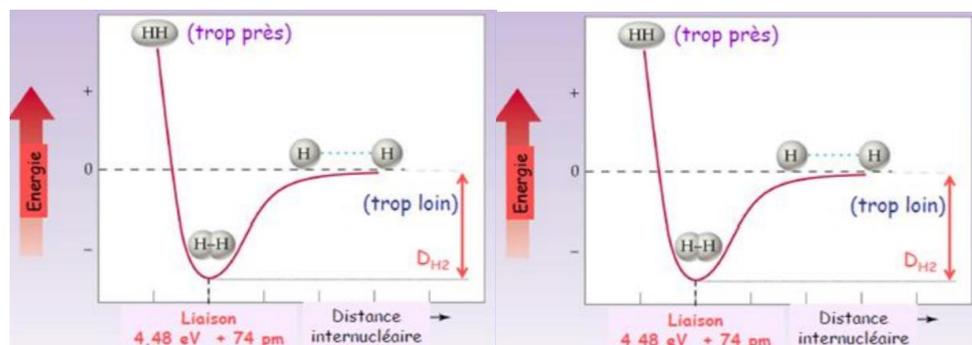


Figure III-1 : Évolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre 2 atomes d'hydrogène

La Figure III-1 représente la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux atomes d'hydrogènes. À courte distance, les atomes sont trop près, les interactions répulsives sont fortes et la liaison est instable. À grande distance, l'interaction entre atomes est négligeable, la liaison est inexistante. Puis pour une certaine distance entre ces deux noyaux, les forces se compensent, l'énergie est au plus bas. Une liaison se forme alors entre les deux atomes. Pour comprendre la liaison chimique, il est nécessaire de comprendre la dynamique du nuage d'électron ainsi formé. Pour un atome isolé, les électrons ont un arrangement spatial particulier selon le principe d'exclusion de Pauli. On peut distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence. Lorsque deux atomes sont rapprochés pour former une liaison chimique, les électrons de cœur restent proches du noyau. Tandis que les électrons de valence permettent la formation d'une liaison entre atomes stables.

II.1.3. Diagramme d'orbitales moléculaires

Comme pour les atomes, les électrons des molécules résident dans des orbitales. Le modèle des orbitales moléculaires (OM) permet de décrire la structure électronique des molécules et d'interpréter l'existence des liaisons chimiques telles que rationalisées par le modèle descriptif de Lewis. Les orbitales moléculaires résultent du rapprochement des orbitales atomiques (OA). Le recouvrement entre OA peut se faire lorsque la différence d'énergie entre deux OA est inférieure à 10 eV. Chaque OM correspond à un état quantique d'un électron lié à deux noyaux, et chaque OM contient au maximum deux électrons appariés. Il s'agit du modèle de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Ainsi, les solutions Ψ de l'équation de Schrödinger pour une molécule A-B sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques correspondant aux électrons de valence des atomes A et B séparés (24) :

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B \quad (24)$$

Deux groupes d'orbitales moléculaires sont à distinguer dans ce modèle: une combinaison symétrique des OA produit des OM occupées de basses énergies, dites **liantes**, alors qu'une combinaison antisymétrique produit des orbitales **antiliantes** d'énergies plus élevées. Le recouvrement axial de deux orbitales atomiques s ou p aboutit à une orbitale moléculaire de type σ (ou σ^* pour une combinaison antisymétrique). Le recouvrement latéral des deux orbitales p mène quant à lui à une orbitale moléculaire de type π (respectivement π^*) (Figure III-2). Certaines orbitales atomiques remplies ne se combinent pas et ne participent donc pas à la liaison. Elles forment des orbitales moléculaires **non-liantes**, notées n. Dans le cas de molécules organiques, les orbitales moléculaires sont principalement construites à partir du recouvrement des orbitales atomiques s et p, ou de leurs hybrides sp^3 , sp^2 et sp .

Recouvrement axial
OM σ

Recouvrement latéral
OM π

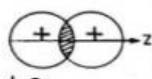
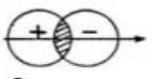
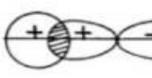
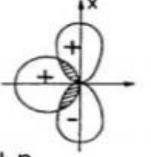
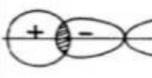
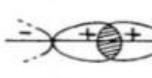
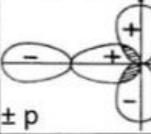
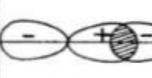
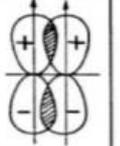
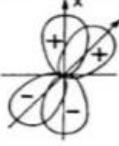
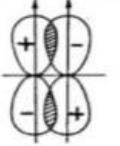
	liante	non liante	anti liante
	$S > 0$	$S = 0$	$S < 0$
	 $s + s$		 $s - s$
	 $s + p$	 $s \pm p$	 $s - p$
	 $p + p$	 $p \pm p$	 $p - p$
	 $p + p$	 $p \pm p$	 $p - p$

Figure III-2 : Différents type de recouvrement entre OA

La Figure III-3 représente un diagramme d'OM de liaison homonucléaire (type A-A) (a) et un diagramme d'OM de liaison hétéronucléaire (type A-B) (b).

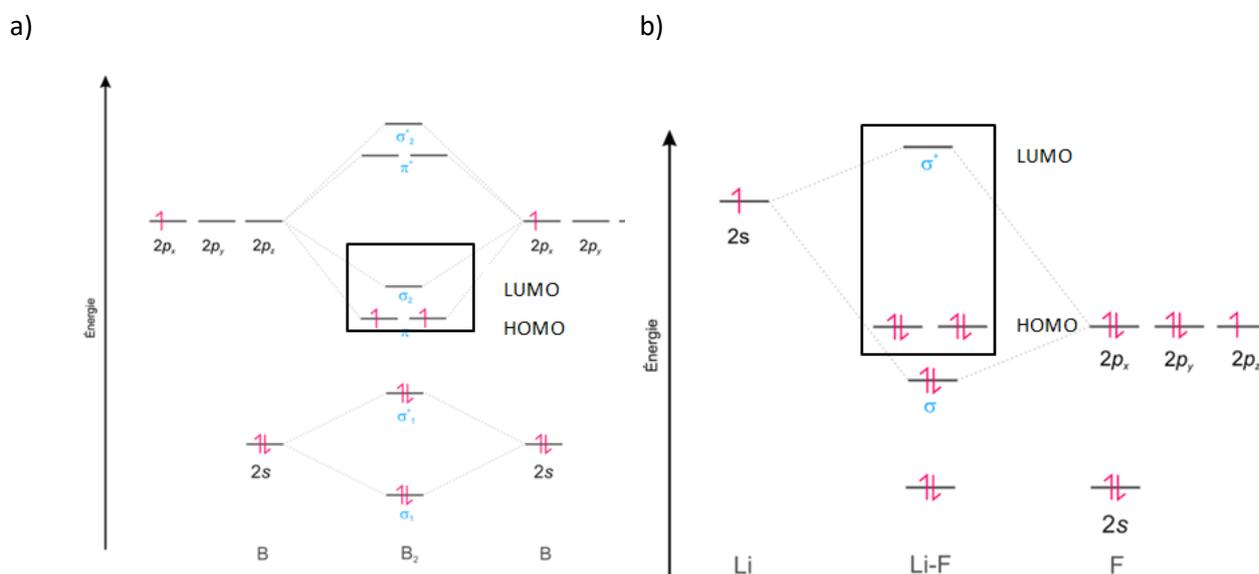


Figure III-3 : Diagramme moléculaire a) du dibore b) de LiF

On peut y distinguer les orbitales frontières qui sont l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Elles représentent respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vacant. C'est entre ces deux niveaux énergétiques que les transitions électroniques de plus basse énergie ont lieu.

II.2. Nature des états excités

Une molécule à l'état fondamental peut être excitée en deux principaux états qui sont : l'état de valence, et l'état de Rydberg. Ces deux états se comportent différemment.

II.2.1. Etats de valence

Les orbitales moléculaires sont décrites en termes d'orbitales σ , σ^* , π , π^* et n . La promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vide non occupée entraîne la production d'état excité singulet ou triplet. Ces transitions sont nommées $\sigma\sigma^*$ ou $\pi\pi^*$. En général les transitions des orbitales σ représentent les liaisons les plus liées aux noyaux, et nécessitent plus d'énergie que les transitions π ou n . Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ conservent la symétrie des orbitales moléculaires avec bon recouvrement entre les orbitales, à la différence des transitions du type $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ pour lesquelles

un changement d'orientation du plan de symétrie intervient au cours des transitions. Ces transitions sont interdites par les règles de symétrie, les coefficients d'absorption des chromophores absorbant dans ce domaine sont nettement réduits.

L'énergie des transitions peuvent se retrouver décalées. En effet les transitions $\pi\pi^*$ présente un décalage bathochrome (déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) tandis que $n\pi^*$ présente un décalage hypsochrome (déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde). Ces décalages peuvent s'expliquer en tenant compte des molécules environnantes. À l'état fondamental, les espèces absorbantes et les molécules voisines sont agencées particulièrement de manière à diminuer l'énergie du système. Cependant, les transitions se produisent trop rapidement pour que les molécules de solvant puissent se réarranger selon la nouvelle distribution d'électrons. La différence énergétique entre les niveaux est modifiée, entraînant une modification de la position de la bande spectrale. Le nombre d'état de valence est du même ordre de grandeur que la distribution des noyaux dans la molécule. Les excitations dans des orbitales avec un nombre quantique supérieure correspondent aux transitions de Rydberg. Par exemple pour le dibore, Figure III-3, les transitions pour $n \geq 3$ correspondent aux états de Rydberg.

II.2.2. État de Rydberg

Les transitions dans des états de Rydberg se produisent généralement autour de 7 eV (Figure III-4). Les états de Rydberg se forment en séries et leur énergie obéit à la formule (25) :

$$E_n = IE - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (25)$$

IE : énergie d'ionisation vers laquelle convergent les séries
 R : constant de Rydberg (13.606 eV)
 δ : défaut quantique
 n : nombre quantique principal

Le défaut quantique représente l'écart par rapport au comportement de l'atome d'hydrogène. Un état de Rydberg peut être visualisé comme un électron situé sur une orbitale relativement éloignée du cœur ionique positif et étendue spatialement. Tous les états de Rydberg relié au même cœur ionique sont liés entre eux. En effet, leurs énergies de surfaces potentielles sont déterminées par rapport à celle de l'ion moléculaire. Les séries de Rydberg convergent vers une limite ionique, les rayons des orbitales de Rydberg augmentent le long de la série avec l'augmentation de n et le noyau ionique apparaît de plus en plus sphérique. La propriété la plus impressionnante des atomes de Rydberg est la taille des orbitales atomiques. En effet, l'extension spatiale d'une orbitale de Rydberg est plus grande que celle d'une

orbitale de valence et augmente à mesure que le nombre d'orbitales diffuses augmente. Leur taille géante confère aux atomes de Rydberg une forte polarisabilité. Cette forte sensibilité au champ implique que les atomes de Rydberg sont facilement ionisables ce qui permet de les détecter de manière très efficace. Pour les premiers états excités, le mélange états de valence - états de Rydberg est important, et entraîne généralement un élargissement de la bande spectrale associée à l'état de Rydberg et une extension spatiale plus grande des états de valence⁹⁸. En revanche, pour les états excités plus élevés, ce mélange est faible. Les états de Rydberg apparaissent généralement dans les spectres d'excitation électroniques comme des pics nets et intenses.

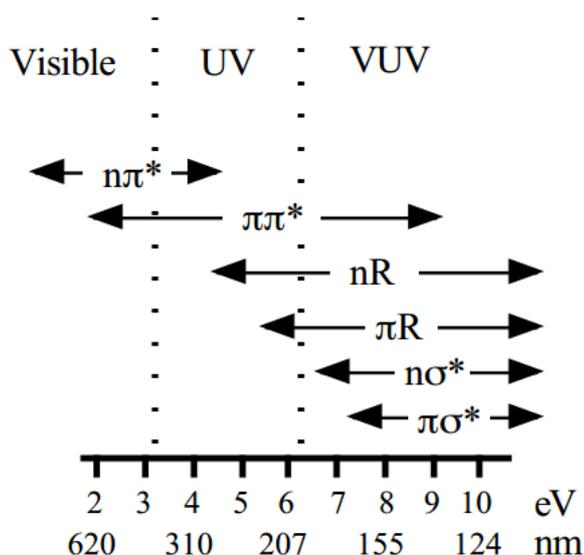


Figure III-4 : Régions spectrales attendues pour les transitions de valence et de Rydberg

II.3. Théorème de Koopmans

Le théorème de Koopmans est un théorème en vertu duquel, selon les équations de Hartree-Fock, l'énergie de première ionisation d'une molécule est égale, au signe près, à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute (HO)^{99,100}. Il s'agit uniquement d'une approximation puisque le réarrangement des orbitales après le départ d'un électron n'a pas été considéré. Ainsi, le théorème de Koopmans prévoit que la première énergie d'ionisation correspond à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). L'énergie de la deuxième orbitale la plus haute correspondra à la deuxième énergie d'ionisation. Ainsi, les potentiels d'ionisation calculés selon le théorème de Koopman sont souvent cités dans la littérature et permettent de fournir une estimation de l'ordre des bandes dans les spectres de photoélectrons.

III. Spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire s'intéresse à l'étude des interactions entre molécules et rayonnement électromagnétique, et plus particulièrement aux mécanismes de photoabsorption.

III.1. Section efficace de photoabsorption

Si une molécule de gaz est irradiée par un faisceau de photons monochromatique, alors la section efficace de photoabsorption σ_{abs} peut être définie comme la probabilité de transition par molécule, par unité de temps et par unité de flux de radiation incident^{101,102}.. Dans d'autres termes, σ_{abs} est la mesure de la probabilité pour une molécule seule d'absorber un photon d'énergie $h\nu$ par unité de temps. La section efficace de photoabsorption aux dimensions d'une aire peut être considérée comme l'aire d'un disque de matériau absorbant qui, s'il est placé devant un faisceau de photons incident absorberait la même quantité de photons par seconde que la molécule considérée. L'amplitude de ces mesures est souvent faible et s'exprime en mégabarn avec $1\text{Mb} = 10^{-22} \text{ m}^2$.

III.2. Transitions électroniques

Les orbitales moléculaires d'une molécule sont remplies par les électrons selon leur énergie interne. Si une molécule absorbe un photon avec l'énergie nécessaire, alors une transition électronique se produit : un électron est envoyé dans une orbitale moléculaire supérieure, et donc de niveau énergétique plus élevé. Seul le processus d'absorption et donc de photoabsorption est traité, négligeant les mécanismes de photoémission. L'énergie nécessaire pour réaliser des transitions électroniques dans une molécule est comprise entre 1 et 15 eV. Le spectre électronique observé correspond aux régions UV-visible du spectre électromagnétique.

Il existe trois types de mouvements nucléaires observés pour les molécules : translation, rotation et vibration, avec des niveaux d'énergie quantifiée (Figure III-5).

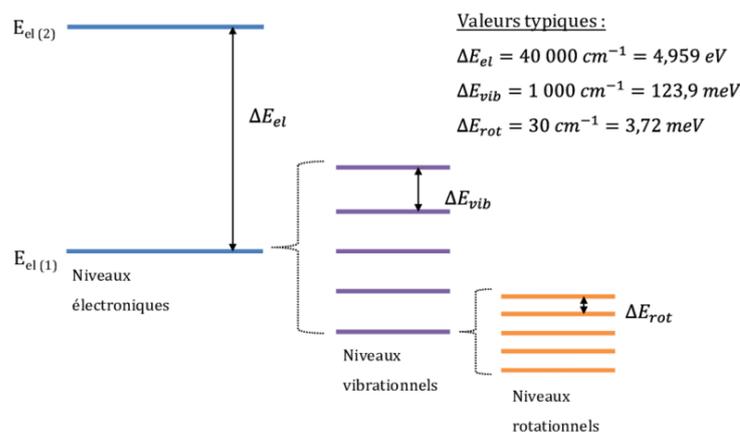


Figure III-5 : Diagramme d'énergie d'une molécule

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de traiter les différents niveaux énergétiques de la molécule séparément, et l'énergie totale s'exprime ainsi (26) :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (26)$$

Une transition électronique peut être accompagnée par un changement de niveau de vibration et/ou de rotation au sein de la molécule. À nouveau, l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'exprimer la modification de l'énergie interne d'une transition énergétique en négligeant la variation de niveaux rotationnels (27):

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad (27)$$

Les potentiels de surface représentant les différents niveaux électroniques des molécules présentent différents paramètres tels que la profondeur, les fréquences vibrationnelles ou les distances internucléaires à l'équilibre. Considérons le diagramme d'énergie d'une molécule diatomique à l'équilibre. Les transitions entre niveaux électroniques sont gouvernées par le principe de Franck-Condon : une transition électronique se produit rapidement (10^{-15} s) par rapport au mouvement des noyaux des atomes de la molécule (10^{-12} s). Ainsi, une transition électronique entre deux états peut être représentée comme une « ligne verticale » joignant les niveaux vibrationnels les plus probables en fonction de la distance internucléaire de l'état fondamental (Figure III-6).

On peut également définir la « transition adiabatique » qui correspond à la transition entre l'état fondamental et l'état excité de plus faible niveau vibrationnel (Figure III-6). Une telle transition peut entraîner une modification de r_{eq} trop importante, limitant ainsi sa probabilité.

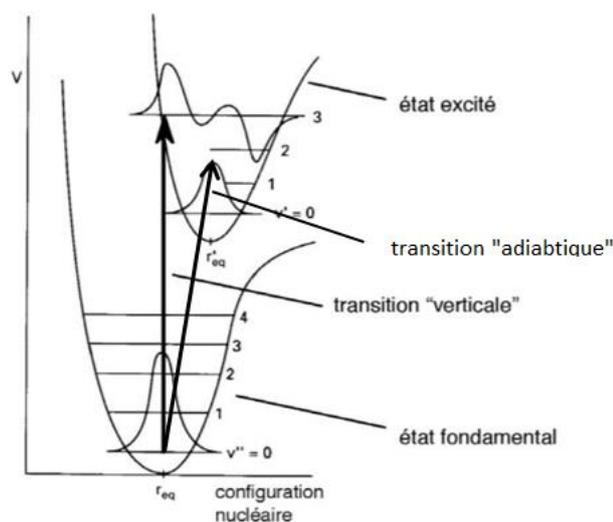


Figure III-6 : Diagramme d'énergie représentant le principe d'ionisation verticale et adiabatique

Lorsqu'un photon est absorbé par une molécule, il se produit une transition de l'état électronique le plus stable de la molécule (état fondamental S_0) vers un état électronique d'énergie supérieure (état excité). L'état excité va restituer l'énergie par un ensemble de processus qui dépendent de l'énergie de la molécule et de la position relative des courbes de potentiel disponibles.

III.2.1. Photoionisation

Si une molécule absorbe suffisamment d'énergie pour le départ d'un électron à partir de son état fondamental, alors celle-ci devient ionisée. Dans le cas d'espèces neutres et cations (y compris les molécules protonées), on parlera de mécanisme de **photoionisation**, et pour les espèces chargée négativement, on parlera de **photodétachement**.

III.2.2. Photodétachement

Le mécanisme de photodétachement correspond au départ d'un électron à partir d'une espèce chargée(s) négativement. Selon le composé de départ (anion, polyanions), ce mécanisme demande plus ou moins d'énergie. La Figure III-7 illustre la variation de la courbe d'énergie potentielle pour le départ d'un électron pour une espèce neutre, anion ou polyanions. Pour une espèce neutre (a), les électrons sont très liés au noyau (R petit), ainsi l'énergie E à apporter pour le départ d'un électron est grande. Pour un anion (b), un électron est présent sur une couche excitée de valence, ainsi l'énergie à apporter pour le départ de cet électron est moins importante. Dans le cas A, une molécule produit un ion positif et un électron, et dans le cas B un ion négatif et une espèce neutre. Dans les deux, il y a une interaction à longue distance attractive entre les photoproduits, expliquant un besoin en énergie important. En revanche, dans le cas de polyanions (c), une interaction répulsive de type coulombienne entre les

espèces négatives entre en jeu. L'énergie à apporter pour le départ d'un électron est plus faible. L'énergie nécessaire pour arracher un électron pour une molécule neutre ou positive est de l'ordre de 8 à 10 eV, et entre 0 et 5 eV pour une molécule chargée négativement.

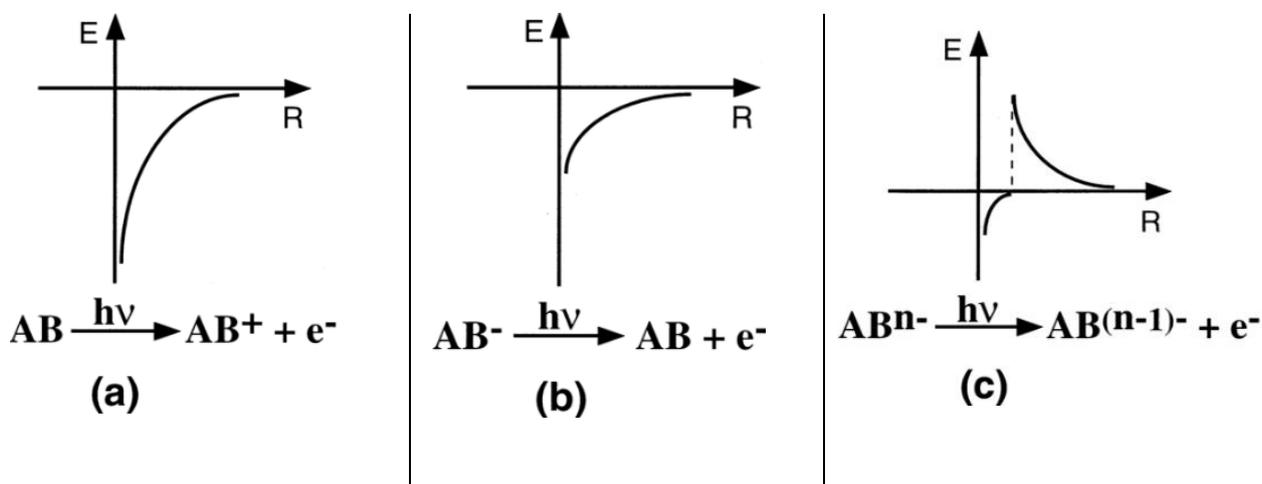


Figure III-7 : Courbes d'énergie potentielle représentée pour a) photoionisation d'une espèce neutre, b) photodétachement d'un anion chargé négativement c) photodétachement d'un polyanion de charge n^- . Source : Wang¹⁰⁷

Pour que le détachement d'un électron puisse avoir lieu à partir d'un anion, l'énergie du photon doit être supérieure à l'énergie de liaison (binding energy BE) de l'électron le moins lié (28) :

$$BE = E(M) - E(M^-) \quad \begin{array}{l} M: \text{espèce neutre} \\ M^-: \text{ion} \end{array} \quad (28)$$

Le mécanisme du détachement d'électron peut être mono- ou multiphotonique. Le processus est monophotonique lorsque le taux de détachement d'électron évolue linéairement en fonction de l'énergie appliquée au système. En revanche, un processus multiphotonique conduit à une courbe non linéaire.

III.2.3. Dissociation

En parallèle de la perte d'électron, une perte d'énergie par dissociation peut avoir lieu. Considérons la Figure III-8 sur laquelle la molécule comprend un état fondamental Σ et un état excité Π . E_{\min} représente le minimum d'énergie à apporter pour passer du premier niveau de vibration de l'état fondamental au premier niveau de vibration de l'état excité. E^+ représente la différence d'énergie entre le premier niveau de vibration de l'état fondamental au niveau de l'état excité correspondant à la dissociation.

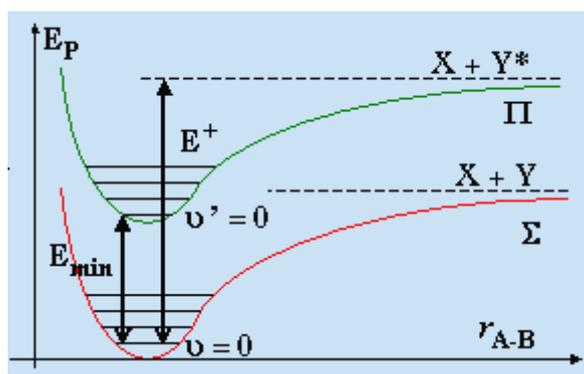


Figure III-8 : Courbes d'énergie potentielle pour une molécule diatomique du niveau fondamental Σ et d'un niveau excité Π

Lorsque l'énergie incidente est comprise entre E_{\min} et E^+ , la molécule se trouve dans un état électroniquement excité. Plusieurs processus de relaxation existent, et sont présentés ensuite (III.3). En revanche, si l'énergie est supérieure à E^+ , la molécule peut alors se dissocier en deux parties, dont au moins une dans un état électronique excité (29):



Un autre cas peut être rencontré lorsque l'état électronique excité est traversé par un autre état électronique répulsif en un point Z, avec E_z l'énergie à laquelle a lieu le croisement des deux courbes de potentiel (Figure III-9).

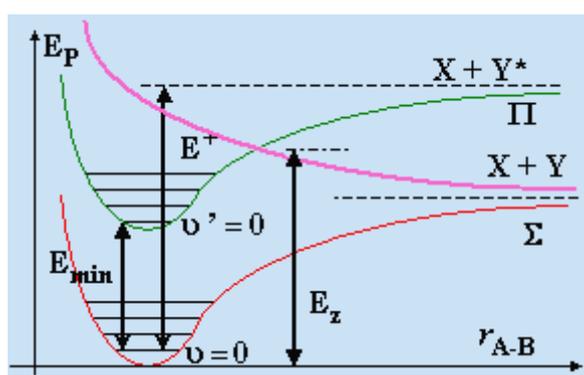


Figure III-9 : Courbes de potentiel Σ et Π traversé par un état répulsif pour une molécule diatomique

La molécule est préalablement excitée sur un premier niveau vibrationnel d'un état excité lié. Si l'énergie du photon est inférieure à E_z , la molécule va se désexciter selon un mécanisme de relaxation (III.3). Si l'énergie du photon est comprise entre cette valeur E_z et E^+ , la molécule peut alors commencer

à vibrer selon un mécanisme de conversion interne, de telle sorte que la distance internucléaire r_{eq} va fortement augmenter. À cette position, l'état électronique excité est traversé par un autre état électronique répulsif en un point Z. La molécule va ainsi se dissocier en donnant les fragments X et Y. Ainsi sans rayonnement supplémentaire, la molécule peut se dissocier, on dit qu'il y a pré-dissociation. Il s'agit d'un processus dit non-radiatif.

On peut également introduire le mécanisme d'ionisation dissociative. Pour certaines molécules, la distance internucléaire r_{eq} de l'état excité est plus grande que celle de l'état fondamental. Ainsi, le mécanisme d'absorption va se produire sur des états non liés de l'état électronique supérieur, entraînant la dissociation directe de la molécule.

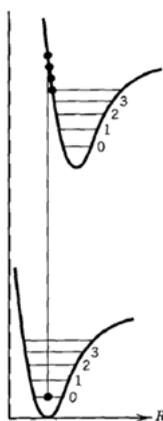


Figure III-10: Mécanisme de dissociation à partir de l'état fondamental

III.3. Processus de relaxations

En parallèle de ces mécanismes de perte d'électron, ou de dissociation, il existe d'autres moyens de désactivation. Le diagramme de Perrin-Jablonski permet de visualiser ces différents processus dits radiatifs non-radiatifs (Figure III-11). Les états électroniques singulets (multiplicité de spin égale à 1) sont notés S_0 (pour l'état fondamental) puis S_1 , S_2 , etc.. et les états triplets (multiplicité de spin égale à 3) sont notés T_1 , T_2 .

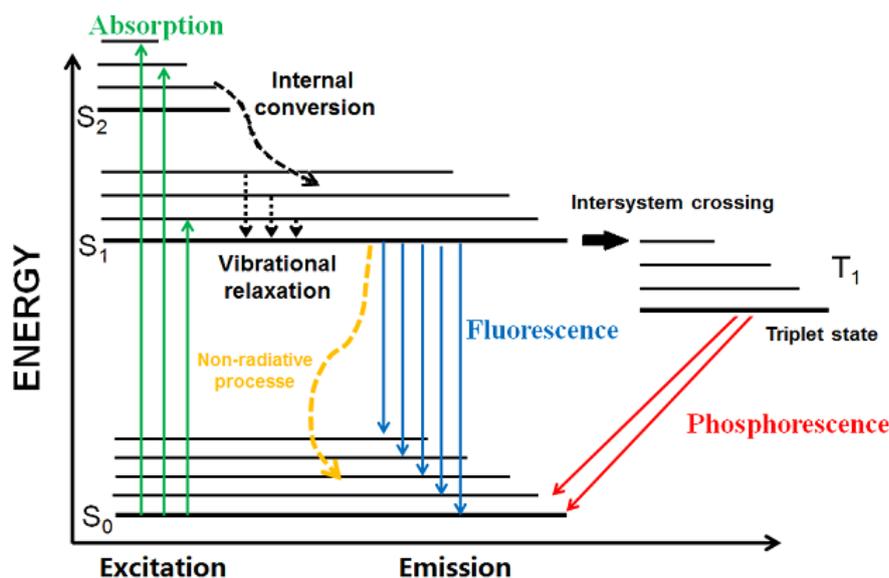


Figure III-11 : Diagramme de Perrin-Jablonski

S_0 = État fondamental, S_n = État excité singulet d'ordre n , T_n = État excité triplet d'ordre n

III.3.1. Processus radiatif

Une molécule absorbe généralement des photons de différentes énergies, ainsi différents niveaux vibrationnels des niveaux électroniques (principalement S_1 et S_2) sont occupés. Puis la molécule va se désexciter et revenir à son état fondamental, état de plus basse énergie. L'émission de photons accompagnant la relaxation de l'état S_1 vers l'état S_0 est appelée **fluorescence**. Une émission de photon à partir l'état triplet T_1 vers l'état fondamental S_0 peut également se produire. Il s'agit du phénomène de **phosphorescence**. Le temps caractéristique associé de l'ordre de 10^{-6} à 1 seconde¹⁰⁴. Cette transition est interdite en théorie et possède une constante de vitesse faible.

III.3.2. Processus non radiatif

Différents niveaux vibrationnels des niveaux électroniques (principalement S_1 et S_2) sont occupés. La relaxation vers le niveau vibrationnel le plus stable (S_1) de l'état électronique final est appelée **conversion interne**. Il s'agit d'un processus non radiatif, qui se produit dans des temps de l'ordre de 10^{-12} s. Puis par **relaxation vibrationnelle**, la molécule atteint le niveau de plus basse énergie de l'état excité. L'énergie vibrationnelle en excès est transmise au solvant via des collisions entre l'espèce excitée et les molécules de solvant qui l'entourent. Il s'agit également d'un processus non radiatif. En raison de la perte d'énergie due à la relaxation vibrationnelle dans l'état excité, le spectre de fluorescence va se trouver à plus basse énergie que le spectre d'absorption. Par ailleurs, un processus de **croisement inter-système** de l'état singulet S_1 vers l'état triplet peut également avoir lieu.

IV. Conclusion

Dans une première partie, une brève revue concernant l'introduction de l'équation de Schrödinger et des différentes approximations nécessaires à sa résolution a été réalisée. Puis la structure des molécules et le principe des orbitales moléculaires ont été introduits. Enfin, le principe de spectroscopie moléculaire et plus particulièrement de la photoabsorption a été présenté. Les différentes transitions et voies de relaxation suivant l'absorption d'un photon par une molécule ont été décrites. Le chapitre suivant concerne les dispositifs expérimentaux, ainsi que la mise en place des procédés de détection et de mesure.

Chapitre IV. Méthodes

Au cours de cette thèse, différents appareils et spectromètres ont été utilisés pour mesurer les propriétés spectroscopiques de molécules et d'ions. Nous allons les décrire dans ce chapitre. Une première partie de ce chapitre est consacrée à la spectroscopie de photoabsorption. Ensuite une brève revue de la littérature concernant la spectroscopie d'action sera menée. Puis le concept de la spectrométrie de masse en tandem et les différentes méthodes d'activation seront détaillés. Et pour terminer, nous nous intéresserons à la spectroscopie d'ions par absorption du rayonnement synchrotron et aux différents montages expérimentaux.

I. Photoabsorption

En général, le spectre optique d'une molécule est déterminé en mesurant la transmission de la lumière par un composé (loi de Beer-Lambert) en fonction de la longueur d'onde.

I.1. Spectrophotométrie

I.1.1. Loi d'absorption : Beer-Lambert

Considérons un faisceau de photons monochromatiques d'intensité I_0 irradiant une cible (Figure IV-1).

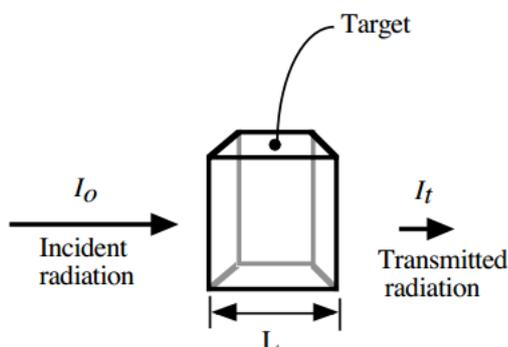


Figure IV-1 : Schéma du processus de photoabsorption

Le faisceau de photons va être atténué, et l'intensité transmise à travers l'échantillon est I_t . L'intensité du processus de photoabsorption est proportionnelle à la longueur du trajet (L) et à la densité des particules (N). Ainsi, l'atténuation de l'intensité du rayonnement dI sur une distance dx dépend de la densité de particules cibles, et de l'intensité de la lumière. Elle peut alors être exprimée comme (30):

$$dI = -NI_0\sigma dx \quad (30)$$

I_0 est l'intensité du rayonnement incident. La constante de proportionnalité (σ) est appelée section efficace de photoabsorption totale dépendant de l'énergie des photons. Par intégration de (30) sur la longueur L , on obtient alors (31) et (32) :

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - \int_0^L \sigma N dx \quad (31)$$

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \sigma N L \quad (32)$$

Le rapport $\ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$ correspond à l'absorbance A . En phase gazeuse la densité de particules N dans un volume est obtenue en considérant un gaz idéal :

$$N = \frac{n}{V} = \frac{P}{k_B \cdot T} \quad (33)$$

n : nombre de particules (en mole)
 V : volume de la cellule (m^3)
 P : pression (Pa)
 k_B : constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T : température (K)

On obtient alors :

$$\sigma = \frac{k_B \cdot T}{P \cdot L} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (34)$$

Bien que d'autres processus puissent être responsables de l'atténuation du faisceau, le processus de photoabsorption est dominant dans un milieu homogène. L'équation (34) permet d'obtenir la section efficace de photoabsorption des molécules cibles. Le spectre de photoabsorption est obtenu en mesurant les paramètres de l'équation (34) aux différentes longueurs d'onde de la gamme spectrale.

Selon le choix des unités employées pour la densité de particule N et la longueur de trajet L dans l'équation (32), la section efficace peut s'écrire avec des unités différentes également. Lorsque N est exprimée en fonction du nombre de particules par unité de surface comme dans les équations (33) et (34), alors la section efficace a une dimension de surface. L'unité traditionnelle est le mégabarn (Mb) avec $1 \text{ Mb} = 10^{-22} \text{ m}^2$.

Dans l'équation (33), on a considéré un gaz idéal. La loi de Beer-Lambert peut également s'exprimer pour les échantillons liquides. Dans ce cas-là, N est une concentration exprimée en mole par litre. La section efficace de photoabsorption devient le coefficient d'extinction molaire ε . Il représente l'efficacité avec laquelle une molécule absorbe la lumière dans un solvant donné. Il s'agit d'une propriété intrinsèque à la molécule. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert s'exprime ainsi (35):

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad \begin{array}{l} \varepsilon(\lambda) : \text{coefficient d'extinction molaire (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}) \\ l : \text{trajet optique de la cellule (cm)} \\ c : \text{concentration de la solution étudiée (mol.L}^{-1}\text{).} \end{array} \quad (35)$$

La section efficace σ et coefficient d'extinction molaire ε sont liés (36) selon la relation suivante¹⁰⁹ :

$$\varepsilon [\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}] = 2.61462 * 10^2 * \sigma [\text{Mb}] \quad (36)$$

I.1.2. Mesure du coefficient d'extinction molaire

La quantité de rayonnement transmis est proportionnelle à la concentration des molécules en solution qui absorbent. Les absorbances A_{λ} de différentes solutions de concentrations connues à la longueur d'onde λ sont mesurées. On peut alors tracer une droite d'étalonnage représentant les différentes concentrations et leurs absorbances respectives. À partir de l'équation de la droite on peut alors déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda)$ du composé en solution. Cette valeur de coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda)$ peut ensuite être convertie en section efficace selon l'équation (36).

I.1.3. Instrumentation

Un spectrophotomètre à doubles faisceaux de type Analytik Jena specord® 210 permettant des mesures dans la gamme de 190 à 1100 nm a été utilisé. Le spectrophotomètre à double faisceau permet la soustraction directe de l'influence du solvant. Le fonctionnement de l'appareil est représenté Figure IV-2.

a)

b)

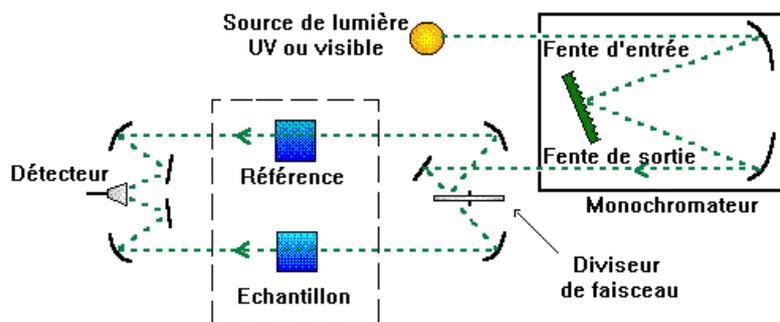


Figure IV-2 : a) Spectrophotomètre Analytik Jena specord® 210 b) Schéma du principe d'un spectrophotomètre double faisceau. Source : Tabouche ¹¹⁰

Un faisceau de lumière, rendue monochromatique par un monochromateur, est séparé en deux faisceaux. Un premier faisceau est dirigé vers une cuve contenant le même solvant que celui utilisé pour la mise en solution de l'échantillon, et permet d'obtenir I_0 . Le deuxième faisceau est dirigé vers la cuve de mesure comportant l'échantillon, et permet d'obtenir I_t . L'intensité est mesurée au niveau du détecteur (tube photomultiplicateur).

La source lumineuse est constituée de deux lampes. Dans le domaine 190 à 400 nm, une lampe à décharge au deutérium émettant un rayonnement continu est utilisée, et pour la région allant de 350 à 800 nm, une lampe à filament de tungstène. Des cuves de quartz Hellma® avec un trajet optique de 1 cm ont été utilisées.

II. Spectroscopie d'action

Dans certaines situations, il n'est pas souhaitable ou même possible de mesurer l'atténuation d'un faisceau de lumière à travers un échantillon. Une approche complémentaire à la spectroscopie d'absorption directe consiste à mesurer l'effet de l'irradiation sur l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Initialement développée pour l'étude des processus biologiques induits par l'absorption de lumière¹⁰⁷, le concept de spectroscopie d'action a été appliqué à la spectroscopie d'ions¹⁰⁸. En effet, il est difficile de confiner spatialement des ions. Les densités de charges maximales que l'on peut atteindre dans des spectromètres de masse de type piège à ions sont de l'ordre de 10^6 ions/cm³¹⁰⁹, et l'atténuation d'un faisceau de photons à travers un échantillon si dilué n'est pas mesurable. En revanche, la dissociation induite par l'absorption de lumière ou encore la photoionisation ou le photodétachement peuvent servir de substituts au signal de photoabsorption. Différentes mesures de photoactivation permettant de déterminer la section efficace de composés vont maintenant être présentées.

III. Spectrométrie de masse en tandem

III.1. Concept

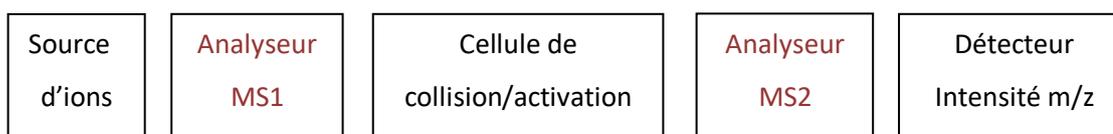
La spectrométrie de masse permet l'étude en phase gazeuse d'espèces chargées par obtention de leur rapport masse sur charge noté m/z , avec m la masse du composé et z sa charge, à l'aide d'un détecteur.

Spectrométrie MS :



La spectrométrie de masse tandem (MS/MS) permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des ions fragments issus de la dissociation d'ions précurseurs.

Spectrométrie MS/MS :



Les appareils construits pour réaliser ces expériences MS/MS sont composés de deux analyseurs et dits en « tandem ». Un premier analyseur permet de sélectionner un ion stable particulier issu de la source d'ions (appelés ions « précurseurs ») et un second analyseur permet d'analyser les ions issus de la fragmentation (appelés ions « produits »). La cellule de collision/activation située entre les deux analyseurs permet d'activer l'ion précurseur et ainsi conduire à son excitation par augmentation de son énergie interne puis sa fragmentation. Il existe plusieurs voies d'activation conduisant à la formation de fragments différents.

III.2. Dissociation induite par collision (CID)

La voie d'activation la plus connue est l'activation CID ou Collision-Induced Dissociation. Le processus de collision s'effectue en deux étapes. La première étape correspond à la collision entre l'ion M^+ et un gaz inerte G qui entraîne la conversion d'une partie de l'énergie cinétique de l'ion en énergie interne, amenant l'ion à un état excité M^{+*} . Puis, la seconde étape correspond à la décomposition unimoléculaire d'ion activé (37) :



L'ion précurseur M^+ possède avant collision une énergie interne E°_{int} qui lui a été conférée lors du processus d'ionisation. Lors du processus d'activation, le niveau d'énergie interne de l'ion passe de E°_{int} à $E^{\circ}_{int} + Q$ par transformation de l'énergie cinétique en énergie vibrationnelle et /ou électronique. L'excès d'énergie interne est en partie perdu sous forme d'énergie cinétique T. Le type d'ions fragments observés par collision CID va dépendre de l'énergie appliquée dans le système.

III.3. Dissociation par détachement d'électrons (EDD)

En parallèle de ce mode d'activation CID classique, il existe un mode d'activation par EDD ou dissociation par détachement d'électron. Ce mode d'activation est spécifique à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS).

III.3.1. Principe et fonctionnement de la spectrométrie de masse à transformée de Fourier

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) est une technique analytique offrant une très haute précision de mesure de masse et un très haut pouvoir résolutif¹¹⁰. À ce jour il s'agit d'un instrument analytique largement utilisé dans de nombreux domaines de recherches, permettant l'analyse structurale et quantitative de nombreuses molécules et composés naturels. La spectrométrie de masse FT-ICR peut être couplée à différentes sources d'ionisations et différents modes d'activation. Cette technique est basée sur le piégeage et l'excitation des ions dans une cellule ICR (Ion cyclotron resonance) sous l'action d'un champ électromagnétique B^{111} . Un ion de masse m et de vitesse v sous l'action d'un champ magnétique uniforme subit une force de Lorentz. Cette force induit un mouvement de rotation à l'ion, perpendiculaire à la direction du champ magnétique B . Ce mouvement de rotation résulte de l'équilibre entre la force centripète (F) produite par le champ magnétique et la force centrifuge (f) (38). On parle de mouvement cyclotronique de fréquence.

$$F = qvB \quad q: \text{charge totale } (q=z.e)$$

$$f = \frac{mv^2}{R} \quad z : \text{nombre d'électrons}$$

$$e : \text{valeur absolue de la charge de l'électron } (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$v : \text{vitesse des ions (m/s)} \quad (38)$$

m : masse de l'ion

R : rayon du mouvement cyclotronique (m)

La fréquence cyclotronique de l'ion ν_c est définie selon l'équation suivante (39) :

$$\nu_c = \frac{qB}{2\pi m} \quad (39)$$

La fréquence ν_c dépend uniquement du champ magnétique B et du rapport m/z. La mesure de cette fréquence permet donc de déterminer le rapport m/z des ions dans la cellule ICR. Les ions de même rapport m/z auront une même fréquence de rotation cyclotronique. Elle est inversement proportionnelle au rapport m/z : un ion de haut rapport m/z aura donc une fréquence cyclotronique ν_c faible.

La cellule ICR est un piège dit de Penning¹¹² où les ions sont confinés à la fois sous l'action d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Deux plaques de piégeage sont disposées perpendiculairement au champ magnétique de façon à créer un puits de potentiel électrique permettant le piégeage des ions suivant l'axe \vec{z} . Les ions décrivent alors un mouvement d'oscillation entre ces deux plaques, dit mouvement de piégeage. Une fois piégés dans la cellule ICR, les ions possèdent la même trajectoire mais pas la même position à un instant donné. Ils ont donc un mouvement incohérent entre eux et orbitent avec un faible rayon. Il convient donc de donner aux ions de même rapport m/z un mouvement cohérent en les mettant en phase par résonance cyclotronique. Les ions sont alors accélérés, mis en phase et le rayon de leur orbite augmente. Le courant induit par le mouvement cyclotronique des ions est mesuré par les plaques de détection. Le signal détecté en fonction du temps est une somme de signaux temporels correspondant aux différents ions mesurés. Le signal est converti en une somme de fréquences à l'aide d'une transformée de Fourier. La fréquence cyclotron inversement proportionnelle au rapport m/z permet d'aboutir au spectre de masse (Figure IV-3).

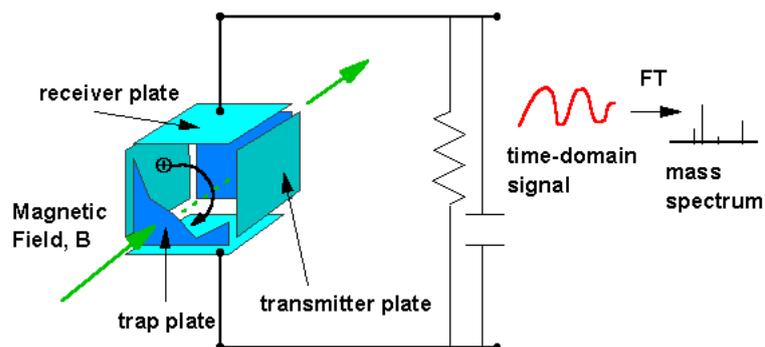


Figure IV-3 : Obtention d'un spectre de masse par transformée de Fourier du courant du mouvement des ions dans la cellule ICR. Source : MSLab¹¹⁷

Les expériences ont été réalisées dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'école Polytechnique à Palaiseau sur un spectromètre Bruker Solarix XR équipé d'un aimant supraconducteur de 9.4 Tesla, d'une cellule ICR : dynamically harmonized cell (ou Paracell) et d'une source de type CombiSource 1 (Figure IV-4).



Figure IV-4 : Spectromètre de masse Bruker Solarix XR équipé d'une source ICR et d'un aimant supraconducteur de 9.4 Tesla

Les ions sont formés au niveau de la source ESI puis transférés à l'aide « d'ions funnels » (Figure IV-5). Un système hybride quadripôle-hexapôle permet d'effectuer une sélection en masse ainsi qu'une étape activation CID au niveau de l'hexapôle qui joue le rôle de cellule de collision. Un hexapôle de stockage permet d'accumuler les ions avant de les envoyer dans la cellule ICR. La cellule ICR, placée dans un vide poussé ($\approx 10^{-10}$ mbar) représente l'élément clé du spectromètre de masse. Elle va servir d'analyseur et de détecteur par mesure de la fréquence cyclotron des ions piégés.

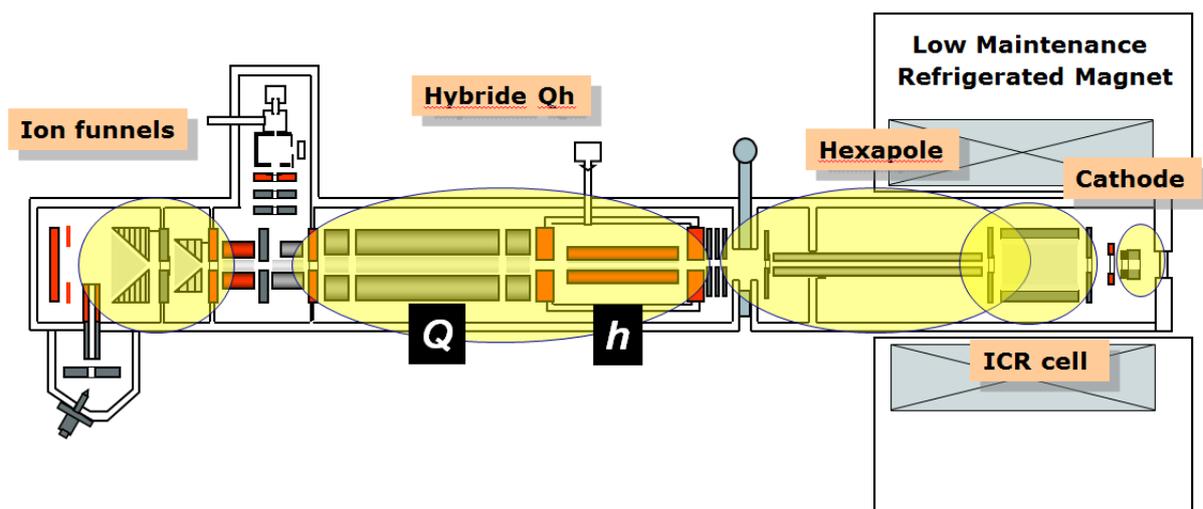
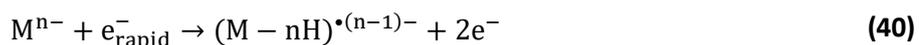


Figure IV-5 : Schéma du FT-ICR Bruker Solarix XR, de la source électrospray à la cellule ICR Paracell (d'après la documentation de Bruker)

III.3.2. Activation EDD

Le processus d'activation EDD ou dissociation par détachement d'électron, a été introduit par l'équipe de Zubarev pour l'étude d'anions multichargés¹¹⁴. L'ion précurseur subit le bombardement d'électrons d'énergie supérieure ou égale à 10 eV afin de détacher un ou plusieurs électrons. Il s'agit d'un processus de nature endothermique. Les électrons sont suffisamment énergétiques pour provoquer le détachement d'électron de l'anion et ainsi produire un anion radicalaire et un électron secondaire **(40)**.



À ce jour, le mécanisme de l'EDD n'a pas encore entièrement élucidé. Néanmoins un mécanisme a été proposé selon lequel le détachement d'électron ne s'effectue pas uniquement sur le groupement acide déprotoné mais pourrait également se produire au niveau d'autres sites de la molécule déprotonée. L'activation EDD permet d'obtenir des voies de fragmentation ainsi que des informations structurales différentes des voies d'activation classiques.

a) Formation courant d'électrons

Le spectromètre de masse FT-ICR est équipé d'une cathode indirectement chauffée permettant la formation d'un courant d'électrons, nécessaire à l'activation EDD. Les électrons formés traversent la plaque de piégeage percée avant d'interagir avec les ions préalablement sélectionnés et stockés dans la cellule ICR (Figure IV-6).

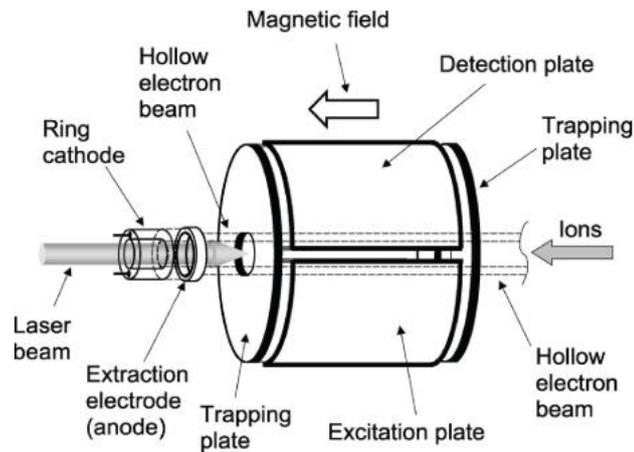


Figure IV-6 : Schéma d'un système d'injection des électrons dans la cellule ICR

La cathode bien qu'électroniquement isolée du dispositif chauffant est en contact thermique avec ce dernier et permet ainsi la production d'un faisceau d'électrons (Figure IV-7).

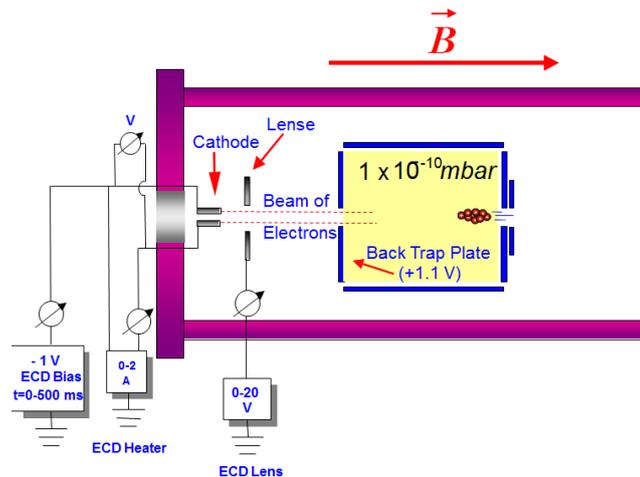


Figure IV-7 : Configuration de la cathode

La lentille d'extraction des électrons permet de contrôler le flux d'électron indépendamment de leur énergie cinétique. Les valeurs de potentiel à appliquer pour extraire les électrons sont données par le constructeur et sont par la suite optimisées par l'utilisateur.

III.4. Activations photoniques

Une des façons les plus directes d'augmenter l'énergie interne d'une espèce est de lui faire absorber un photon. Les toutes premières expériences de photodissociation d'ion remontent aux années 1960 avec les travaux de Dehmelt & Jefferts¹¹⁵. Durant ces premiers développements, des lampes émettant un

rayonnement intense dans le visible étaient utilisées en combinaison avec des filtres ou bien des monochromateurs à large bande passante.

III.4.1. Activation dans le visible et l'ultraviolet proche

R. C. Dunbar¹¹⁶ a été un pionnier dans le domaine de l'activation photonique des ions. Il a notamment réalisé des expériences de photodissociation d'ions positifs (CH_3Cl^+) grâce à une lampe à xénon munie d'un monochromateur et d'un spectromètre de masse de type ICR. L'identification des processus de photodissociation a permis de remonter à la section efficace des réactions photochimiques mise en jeu. Tout d'abord, les ions primaires (CH_3Cl^+) étaient générés par bombardement électronique sur la tension de vapeur du composé et piégés dans une cellule ICR. Une source de lumière provenant d'une lampe au Xénon de type Hanovia de puissance 1kW rendue monochromatique par un monochromateur Schoeffel GM250 avec une bande passante de 14 nm, était ensuite transmise au sein de la cellule ICR. Les ions primaires piégés au sein de la cellule étaient ensuite photodissociés en ions secondaires (CH_3^+) (41).



La production d'ion CH_3^+ par photodissociation d'ions CH_3Cl^+ dans la cellule ICR était mesurée en continue. La cellule ICR peut être visualisée comme un piège contenant à la fois les ions primaires et les ions secondaires. Elle est alimentée en ions primaires par bombardement de molécules neutres, et en ions secondaire par photodissociation. Les ions CH_3^+ formés par bombardement ne sont pas discernables des ions produits par photodissociation, et tous font référence aux ions secondaires. Les ions secondaires sont éjectés de la cellule en appliquant un champ radiofréquence égal à la fréquence de mouvement cyclotronique des ions. Leurs orbites augmentent jusqu'à être éjectés. L'amplitude du champ d'éjection doit être suffisamment importante pour que les ions soient éjectés rapidement après leur arrivée dans la cellule tout en évitant l'éjection d'ions parasites de masses proches. Le choix de l'amplitude du champ d'éjection influe sur la résolution en masse et donc sur la précision de résultats.

À partir des taux de formations des ions primaires et secondaires, et des équations de cinétiques, ils peuvent ainsi déterminer ainsi la section efficace de photodissociation en fonction de la longueur d'onde **(42)**:

$$\sigma(\lambda) = k_{\text{loss}}(S)(1/\phi)\left[\frac{S - S_0}{P}\right] \quad (42)$$

ϕ : flux de photon
 k_{loss} : constante de vitesse de perte d'ions secondaires dans la cellule ICR
 S : concentration en ions secondaires
 S_0 : concentration en ions secondaires formés lorsque la lampe est off
 P : concentration en ions primaires

La section efficace obtenue pour la dissociation de CH_3Cl^+ est élevée et comparable aux sections efficace obtenues de la littérature pour de petites molécules selon des processus photoinduits, telles que la photoionisation et la photodissociation de neutres ou le photodétachement d'ions négatifs¹¹⁷.

III.4.2. Activation dans l'Infrarouge

Dans l'infrarouge, l'énergie des photons est absorbée par les différents modes de vibrations des ions, ce qui va lentement augmenter leur énergie interne jusqu'à atteindre une limite de dissociation. Pour observer de la fragmentation, l'énergie absorbée par les ions doit être de 1 à 2 eV. L'ion moléculaire doit donc absorber plusieurs photons avant de se dissocier, on parle de processus multiphotonique, Infrared Multiphoton Dissociation (IRMPD) pour le terme anglais. Cette technique a été mise en œuvre en couplant des lasers ou bien des sources accordables, comme les lasers à électron libre CLIO à Orsay par Philippe Maitre, Joël Lemaire et leurs collaborateurs¹¹⁸ ou FELIX aux Pays-bas par l'équipe de Jos Oomens¹¹⁹. Le rendement de fragmentation est ainsi sondé en fonction de la longueur d'onde IR, si la source le permet, afin obtenir un spectre d'excitation vibrationnelle des ions. Les ions primaires sont formés en phase gazeuse par impact électronique. Puis grâce aux possibilités offertes par le spectromètre de masse FT-ICR (sélection en masse, réactions ions-molécules, dissociation CID..), ils sont ensuite manipulés, piégés et stockés dans un espace de 1 mm³ permettant d'offrir un bon recouvrement entre le faisceau laser IR et le faisceau d'ions. La réalisation des expériences dans une cellule FT-ICR sous vide poussé permet de diminuer la probabilité de désactivation des ions par collision. En effet, il peut subvenir une compétition entre les processus radiatifs et collisionnels qui entrainerait une diminution partielle de l'excès d'énergie interne de l'ion et pourrait atténuer sa fragmentation.

Ce couplage FT-ICR/FEL offre la possibilité d'obtenir un large spectre de dissociation sur la gamme IR (1000-2000 cm⁻¹) et de déterminer les voies de fragmentation en fonction de la longueur d'onde.

L'efficacité de fragmentation mesurée est proportionnelle à la section efficace d'absorption, comme en témoigne la bonne correspondance obtenue entre les spectres expérimentaux et théoriques¹¹⁸.

III.4.3. Activation dans UV-VUV

Lors du processus d'excitation vibrationnelle par activation IRMPD, l'énergie absorbée est redistribuée sur les 3n-6 modes de vibration de la molécule. Ainsi le processus de fragmentation perd en intensité lorsque la taille de la molécule augmente. De plus, s'il y a une différence d'énergie importante entre deux canaux de fragmentation, le canal de fragmentation de plus basse énergie sera privilégié offrant ainsi peu d'information d'un point de vue structural. Pour pallier à ce manque d'information, des méthodes alternatives mettant en jeu un processus d'excitation électronique ont été développées. On peut parler de la dissociation induite par des photons ultraviolets (UVPD ou VUVPD) qui consiste en l'excitation des ions d'intérêt avec un laser UV. Cette approche permet de jouer sur la nature de l'excitation en modulant la longueur d'onde des photons utilisés.

Les premières utilisations de lasers UV remontent aux années 1980 – 1990, notamment avec les travaux du groupe de F. McLafferty sur l'activation d'ions formés par électrospray par des lasers excimères émettant à 193 nm¹²⁰. Au début des années 2000 James Reilly a associé les excimères à 193 nm et 157 nm avec un appareil de type tandem temps de vol¹²¹. Simultanément, Rodolphe Antoine et Philippe Dugourd ont développé une méthode de fragmentation par activation électronique utilisant des lasers accordables dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 2200 nm. Grâce à ce dispositif, la spectroscopie d'action de cation et d'anions¹²² et pu être étudiée.

IV. Spectroscopie d'ion par absorption du rayonnement synchrotron

Cette partie est consacrée à la mise en place des expériences de photoactivation par absorption du rayonnement synchrotron. Dans une première partie, la source de lumière soit le rayonnement synchrotron va être décrit. Puis dans une seconde partie, les deux setups mis en place sur PLEIADES et DESIRS seront détaillés.

IV.1. Rayonnement synchrotron

SOLEIL, acronyme de « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE », est un centre de recherche implanté sur le Plateau de Saclay à Saint Aubin (Essonne)¹²³. Le Synchrotron SOLEIL fonctionne à une énergie nominale de 2.75 GeV avec un mode d'injection de type *top-up*. Il s'agit d'une injection continue d'électron toutes les quelques minutes, afin de maintenir le courant d'électron dans l'anneau à une intensité constante de +/- 0.5 %. Les électrons sont produits à l'aide d'un canon à électrons puis sont accélérés et groupés au sein d'un accélérateur linéaire de 16 m, le LINAC (Figure IV-8). Au sein du LINAC les électrons acquièrent une énergie de 100 MeV. Puis ils rentrent dans un

deuxième accélérateur linéaire appelé le Booster, anneau de 157 m où ils acquièrent une énergie de 2.75 GeV, avant d'être injectés dans l'anneau de stockage. Dans ce deuxième anneau de 354 m de diamètre les électrons vont être conservés sur une trajectoire stable. Ils peuvent ainsi rester en orbite pendant plusieurs heures. Ils vont perdre de l'énergie sous forme de lumière : le rayonnement synchrotron. L'énergie perdue à chaque tour est compensée par des cavités radiofréquence. Des dispositifs magnétiques (de guidage et de focalisation) sont présents dans l'anneau de stockage : ils permettent de dévier la trajectoire des électrons ou de les faire osciller.

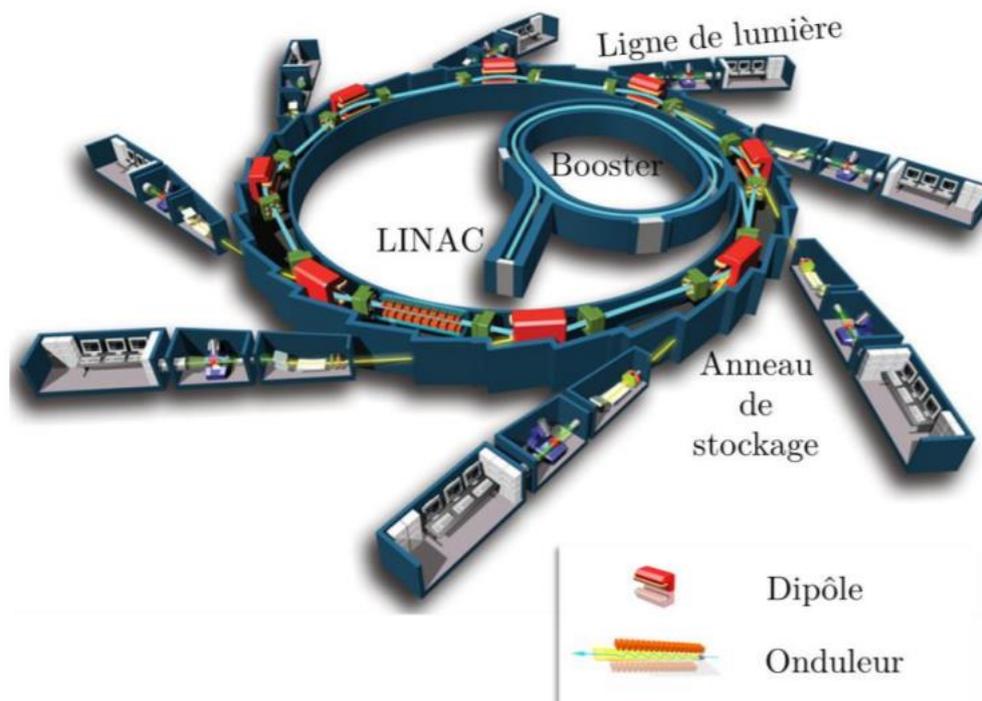
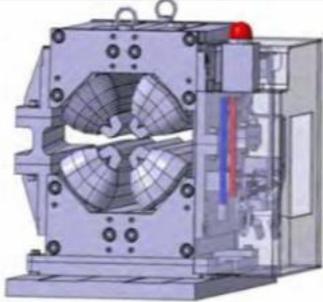
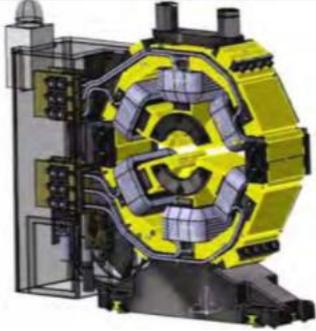


Figure IV-8 : Schéma du synchrotron SOLEIL et de la circulation des électrons à partir du canon à électrons jusqu'aux lignes de lumière

Le rayonnement synchrotron produit par les aimants de courbures et les éléments d'insertion est propagé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales, appelées lignes de lumière.

IV.1.1. Éléments magnétiques de guidage

Il existe plusieurs éléments magnétiques permettant d'emmener les électrons du LINAC jusqu'à l'anneau de stockage. Les dipôles ou éléments de courbure permettent de faire tourner les électrons qui émettent alors un rayonnement magnétique. Les quadripôles et sextupôles permettent de concentrer les paquets de particules.

Dipôles ou éléments de courbures	Quadripôles	Sextupôles
<u>Rôle</u> : Guider la trajectoire des électrons en les faisant tourner pour produire de la lumière synchrotron	<u>Rôle</u> : Assurer la focalisation du faisceau d'électrons	<u>Rôle</u> : Maintenir le faisceau le plus stable possible
		

IV.1.2. Éléments magnétiques d'insertion

Les éléments d'insertion sont installés dans les sections droites de la machine. Ils sont formés d'une suite de dipôles magnétiques alternés qui vont imposer au faisceau une trajectoire sinusoïdale (Figure IV-9).

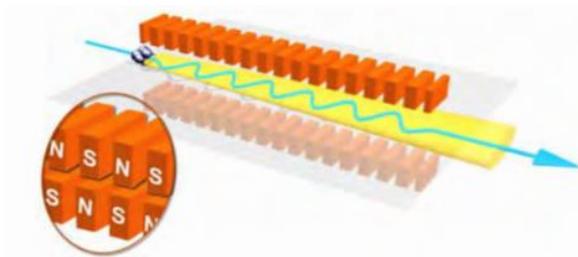


Figure IV-9 : Schéma d'un élément magnétique d'insertion

Localement le champ magnétique appliqué et le rayon de courbure sont différents de ceux des aimants dipolaires conduisant ainsi à une augmentation du flux.

On distingue deux situations suivant la valeur de la déviation angulaire maximum de la sinusoïde par rapport à la divergence naturelle du flux de photons: l'onduleur et le wiggler.

Pour les onduleurs, la déflexion des électrons est plus faible (Figure IV-10) et les photons émis à chaque période interfèrent : le spectre du rayonnement est discret, et composé d'une fréquence fondamentale et d'harmoniques. Un onduleur rayonne dans un cône plus fermé que celui d'un wiggler et présente un grand nombre de périodes. Cette source offre un spectre de bandes étroites. En revanche un wiggler

présente un petit nombre de périodes avec des champs magnétiques élevés (Figure IV-10). Ils permettent un déplacement de l'énergie vers les hautes énergies, et ainsi la production des rayons X "durs". Cette source offre un spectre blanc d'émission.

a)

Onduleur



b)

Wiggler

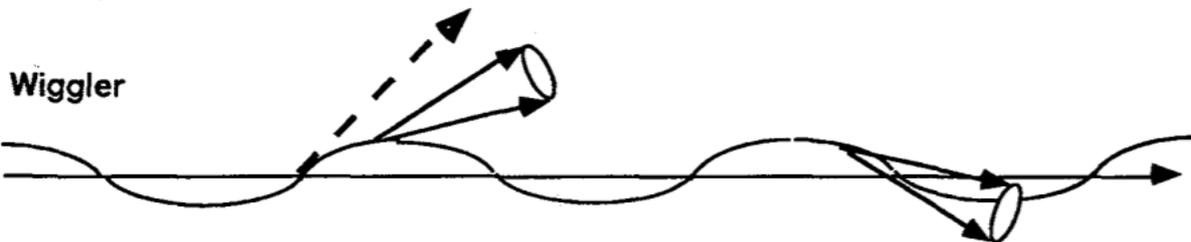


Figure IV-10 : Trajectoire des électrons par rapport la divergence naturelle du flux de photons pour a) l'onduleur b) le wiggler

IV.1.3. Spectre de lumière

Le rayonnement synchrotron comprend toutes les longueurs d'onde depuis l'infrarouge jusqu'au rayon X en passant par le visible et l'ultraviolet (Figure IV-11).

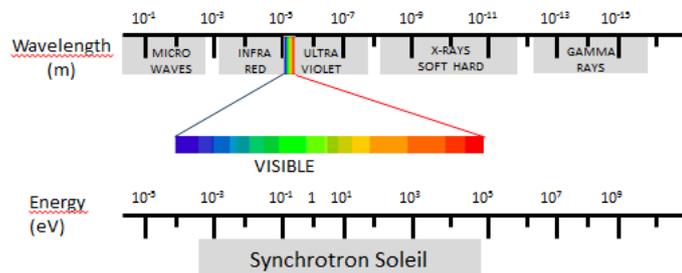


Figure IV-11 : Spectre du rayonnement synchrotron

Afin de ne subir aucune déperdition d'énergie due aux collisions avec des molécules de gaz, un vide poussé est maintenu dans les lignes de lumières jusqu'aux stations expérimentales.

IV.1.4. Organisation d'une Ligne de lumière

Chaque ligne de lumière est instrumentée pour préparer, analyser les échantillons à étudier puis traiter les informations fournies.

La ligne de lumière est organisée en différents compartiments (Figure IV-12):

- La cabane optique : Il s'agit de la première cabine contenant les premières optiques où arrive le faisceau de lumière. Cette cabane au blindage de plomb contient les éléments de radioprotection nécessaires.
- Des miroirs et un monochromateur sélectionnent selon les besoins de la ligne de lumière, la longueur d'onde nécessaire à l'expérience et focalisent le faisceau. Les dispositifs optiques et l'ensemble de l'instrumentation présents ont été définis et fabriqués pour chaque ligne de lumière.
- La cabine d'expérience : Elle contient le détecteur et les échantillons à étudier.
- La station de travail : Il s'agit du lieu de vie où les équipes de recherche peuvent intervenir sur certains paramètres de l'expérience (position de l'échantillon, longueur d'onde..) et suivent l'enregistrement des données à l'aide de systèmes électroniques et informatiques.



Figure IV-12 : Schéma d'organisation d'une ligne de lumière

À ce jour, SOLEIL comprend 29 lignes de lumières ouvertes et en fonctionnement (Figure IV-13).

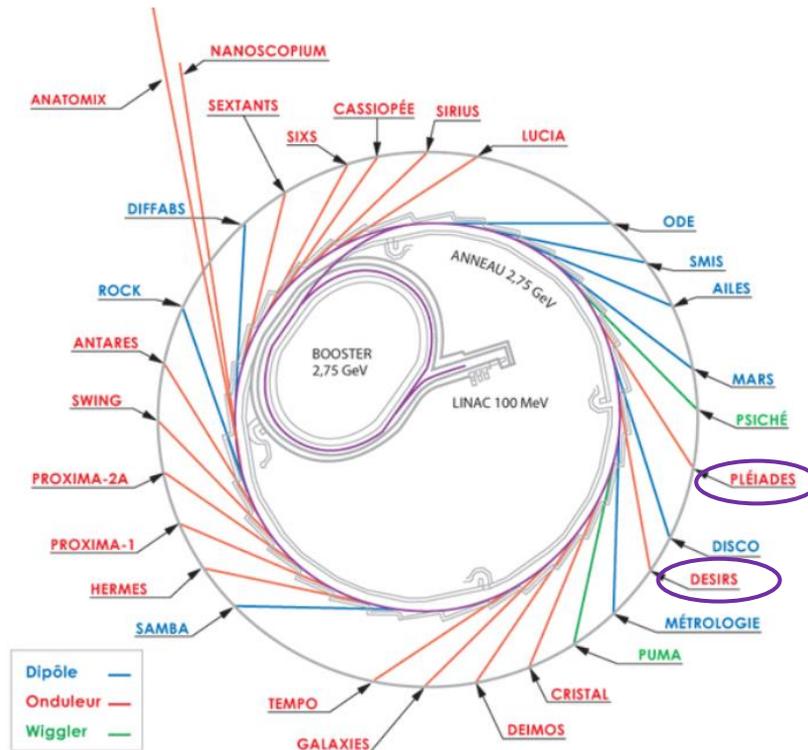


Figure IV-13 : Positionnement des lignes de lumière au sein du Synchrotron Soleil

a) **DESIRS**

La ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) couvre la gamme spectrale VUV et s'étend de 5 à 40 eV (250 à 30 nm)¹²³, avec un flux entre 10^{10} à 10^{14} photon.s⁻¹ selon l'énergie et la bande passante. Elle permet l'étude de la matière diluée (molécules, radicaux, espèces biologiques, systèmes chiraux, etc) ainsi que de la matière condensée. L'étude des processus photo-induits en couche de valence pour des échantillons en phase diluée (radicaux, espèces excitées, ions, etc) est ainsi rendue possible. En effet ce domaine d'énergie est suffisant pour accéder aux premières énergies d'ionisation des atomes, de molécules ou encore d'ions. Des expériences de spectroscopie, de dynamique moléculaire et de photoionisation peuvent être réalisées. De plus la disponibilité de polarisation du faisceau offre la possibilité de réaliser des études de dichroïsme afin de déterminer des propriétés de chiralités et d'anisotropie.

Le rayonnement est obtenu à l'aide d'un onduleur OPHELIE 2 de type HU640. Cet onduleur électromagnétique est composé de trois jeux de bobines différentes qui permettent la production de rayonnement à polarisation variable. Un premier ensemble génère un champ magnétique horizontal

(bobines vertes), tandis que les deux autres (bobines rouges et bleues) décalés l'un de l'autre, d'un quart de période génère le champ magnétique vertical. En jouant sur ces trois valeurs de courant il est possible de produire une polarisation elliptique (Figure IV-14).

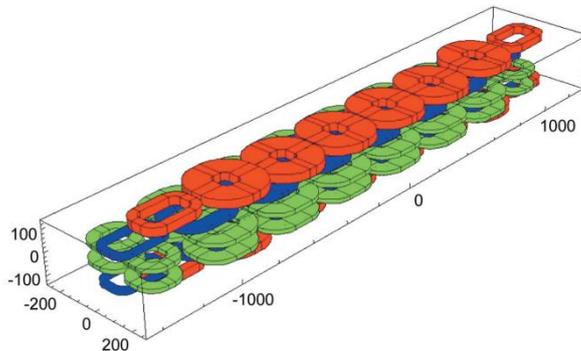


Figure IV-14 : Schéma de l'onduleur magnétique OPHELIE 2 à polarisation variable. Les trois séries de bobines génèrent des champs magnétiques horizontaux, verticaux et déphasés. Les dimensions sont en mm. Source : Nahon et al.¹²⁴

Trois stations expérimentales sont disponibles sur DESIRS. Une première station est équipée d'un appareil de spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier (FTS). Les autres stations utilisent un monochromateur à incidence normale permettant une très haute résolution dans le VUV. Ce monochromateur alimente deux branches expérimentales A et B. Une branche A comprend un spectromètre de coïncidence d'imagerie électronique et ionique, et une branche B pouvant être connectée à différentes chambres expérimentales provenant d'utilisateurs externes. Un piège à ions linéaire a été installé sur cette branche B. Le montage SRMS2 (Synchrotron radiation MS/MS), soit le couplage entre la ligne DESIRS et un piège à ions sera présenté dans la suite du document (IV.2)

La disposition optique de la ligne DESIRS est présentée Figure IV-15.

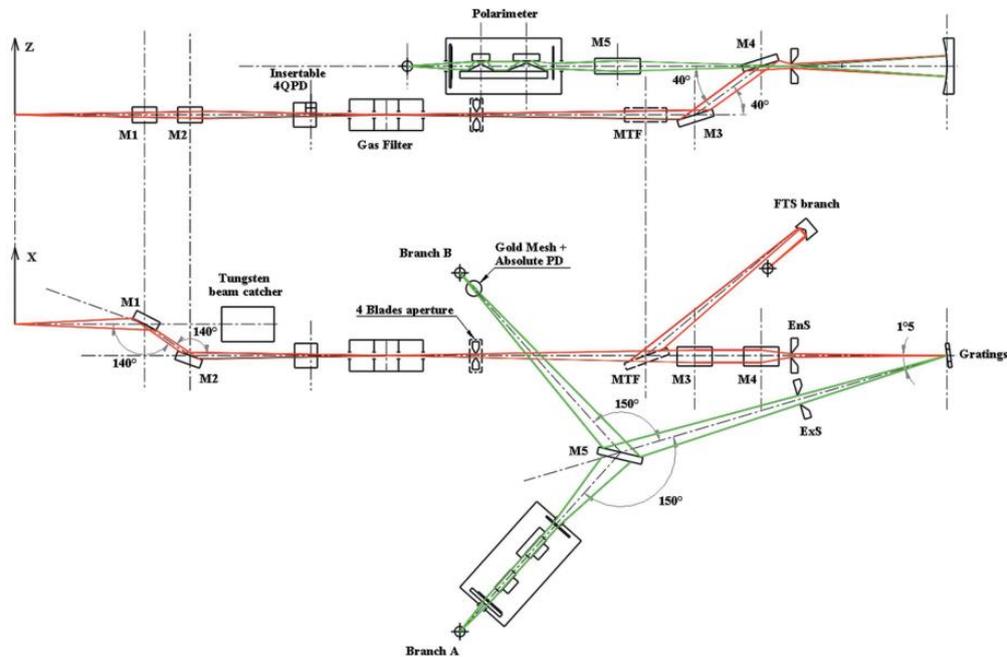


Figure IV-15 : Disposition optique de la ligne DESIRS. En haut : vue de côté et en bas : vue de haut. Les rayons dessinés en couleur rouge et vert correspondent au faisceau blanc non dispersé (ou faisceau monochrome). EnS : fente d'entrée, ExS : fente de sortie, Mx : miroir, 4QPD : photodiode

Le rayonnement synchrotron émit par l'onduleur, arrive sur une première paire de miroirs M1 et M2 situés dans la cabane optique. L'angle d'incidence des miroirs limite la propagation des photons dont l'énergie dépasse les 60 eV afin que cette portion du spectre électromagnétique ne soit transmise en aval. Un filtre à gaz est installé après le jeu de miroir M1/M2 afin de filtrer les éventuelles harmoniques qui pourraient être transmises par le monochromateur, et ainsi offrir une grande pureté spectrale. Ainsi au-dessus de 16 eV les optiques de la ligne suppriment les ordres supérieurs. Entre 8 et 16 eV le filtre à gaz est rempli d'argon. On peut aussi utiliser du krypton pour la gamme allant de 7 à 14 eV. Le xénon est utilisé pour couvrir la région de 6 à 12 eV. Alternativement, une vanne équipée d'une fenêtre de MgF_2 dont le cutoff se situe à 10.8 eV peut aussi servir. Pour les mesures à basses énergies, nous avons introduit une lame de suprasil (quartz) permettant de travailler entre 4 et 7.2 eV.

Le rayonnement synchrotron peut être dirigé et recentré vers la station FTS en insérant un miroir torique. Pour l'ensemble des autres expériences, ce miroir est retiré du faisceau. Le faisceau est alors dirigé vers les éléments de pré-focalisation (M3 et M4) du monochromateur à incidence normale de 6.65 m. La combinaison de ces deux miroirs permet de maximiser le débit de flux vers la fente d'entrée (EnS) et d'assurer l'éclairement d'un nombre maximum de lignes du réseau. Différents réseaux sont disponibles en fonction de l'énergie d'excitation et de la résolution spectrale souhaitées : deux réseaux

hautement dispersifs avec des rainures de 4300 traits/mm et 2400 traits/mm et deux réseaux à faible dispersion 400 traits/mm et 200 traits/mm pour les expériences nécessitant un flux important. En jouant avec la largeur de la fente et la densité de rainure du réseau, il est possible d'obtenir un compromis entre la résolution et le flux. Après la fente de sortie (ExS), le rayonnement synchrotron est recentré par le miroir M5 vers les branches expérimentales A ou B.

La ligne de lumière DESIRS est équipée d'une série d'éléments de diagnostics permettant de mesurer les performances de la ligne et de surveiller les paramètres du faisceau dans le temps. Des grilles d'or ainsi qu'un jeu d'écrans fluorescents ZnS installés à plusieurs endroits sur la ligne permettent de mesurer le courant et la position du faisceau. De plus des photodiodes calibrées sont installées dans les bras de post focalisation dans les branches A et B et permettent d'accéder au flux absolu arrivant sur l'échantillon (Figure IV-16).

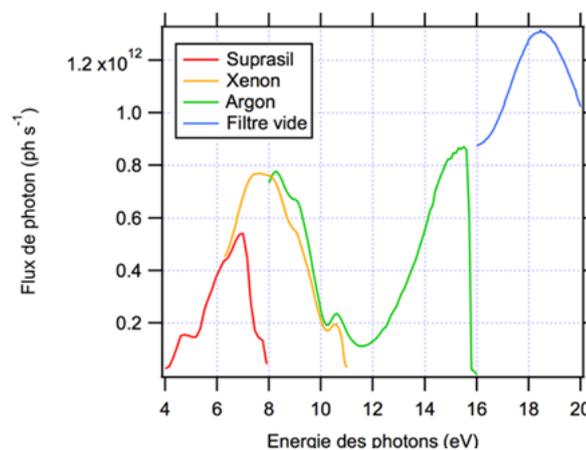


Figure IV-16 : Flux de photons sur la gamme obtenus en fonction de différents filtres utilisés. Filtre à gaz rempli d'argon (---) : 8-16 eV, de Xénon (-.-) : 6-12 eV, introduction d'une lame suprasil (-.-) : 4-7.2 eV ou filtre vide (--) : 16 à 20 eV

b) PLEIADES

PLEIADES (Polarized Light source for Electron and Ion Analysis from Diluted Excited Species) est une ligne de lumière à ultra-haute résolution dédiée aux études spectroscopiques de physique atomique et moléculaire de la matière en phase diluée (atomes, ions et molécules)¹²³. La gamme s'étend de 10 à 1 000 eV (soit 120 à 1.2nm¹²³) avec un flux de photons de l'ordre de 10¹³ photons.s⁻¹ arrivant sur l'échantillon. Le faisceau de photons X peut être accordé sur une large gamme d'énergie grâce à deux onduleurs placés en tête de ligne :

- un onduleur à aimants permanent de type Apple II fournissant des photons dans la gamme 35-1000 eV de périodes 80 mm (HU80)
- un onduleur électromagnétique produisant des photons entre 9 et 400 eV de période 256 mm (HU256)

Différents états de polarisation de la lumière sont possibles (polarisation horizontale, verticale et linéaire tournante ainsi que circulaire et elliptique). Trois stations expérimentales sont installées de façon permanente sur la ligne de lumière : un spectromètre d'électrons à haute résolution, un montage de coïncidences entre électrons Auger et ions résolus en énergie en angle (EPICEA), ainsi qu'un montage (MAIA) permettant les études de photoionisation d'ions positifs et négatifs.

La ligne de lumière PLEIADES est représentée Figure IV-17¹²⁵.

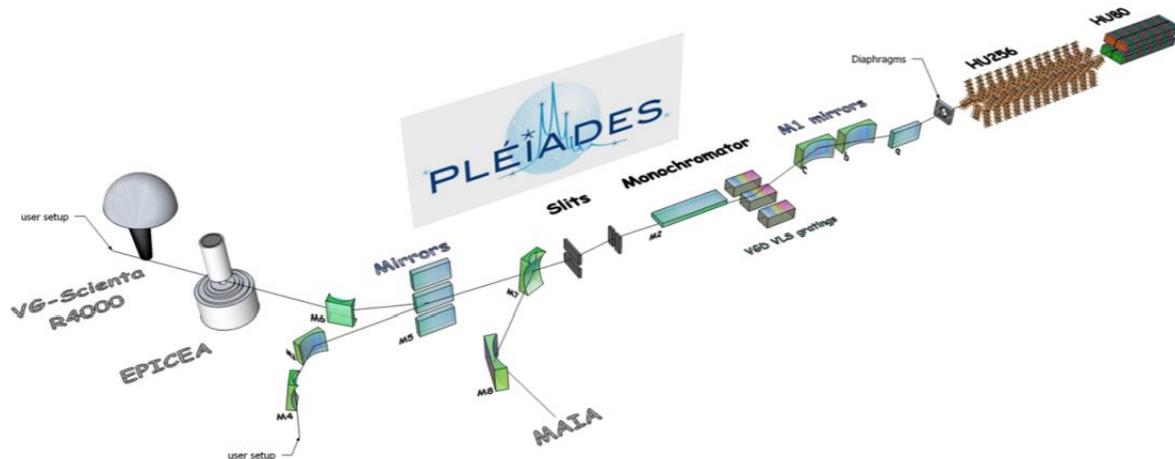


Figure IV-17 : Schéma descriptif de la ligne de lumière PLEIADES du Synchrotron SOLEIL.

À la sortie des onduleurs (HU80 et HU256) la bande passante du faisceau est large de plusieurs eV. Le faisceau arrive ensuite sur un monochromateur comportant quatre réseaux : 400 traits/mm, 600 traits/mm, 1200 traits/mm et 1400 traits/mm. Grâce à la combinaison d'un champ magnétique B_z qui varie de façon quasi-périodique le long des onduleurs et d'une technologie de profondeur de gravure variable (VGD) pour les réseaux de diffraction, les ordres supérieurs sont rejetés permettant d'offrir une pureté spectrale du faisceau de rayons X¹²⁵.

Cette ligne est dédiée à l'étude de la matière dite « diluée » par spectroscopie haute résolution. En effet dans cette gamme d'énergie, la longueur d'onde typique est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques ($\approx 10^{-9}$ m, soit 1 nm) permettant d'accéder aux propriétés structurales des atomes et groupes d'atome. Dans cette gamme d'énergie, l'ionisation des atomes en couche interne est prédominante ce qui entraîne donc la formation d'ions excités instables. L'interaction du RS avec les

molécules ou atomes permet de déterminer les processus de déséxcitation intra-atomique et de déduire des informations structurales après interaction photon/atomes.

Trois montages expérimentaux sont installés sur cette ligne de lumière :

- Un spectromètre d'électrons à haute résolution
- Un montage de coïncidence entre électrons Auger et des ions résolus en énergie ou en angle (EPICEA)
- Un montage MAIA permettant des études de photoionisation d'ions multichargés positifs et négatifs

Ce dernier montage expérimental MAIA sera détaillé dans la suite de ce manuscrit (IV.3).

IV.2. Synchrotron radiation for tandem mass spectrometry : l'expérience SRMS2

Le montage expérimental SRMS2 correspond au couplage d'un piège à ion linéaire LTQ XL avec la ligne de lumière DESIRS au synchrotron SOLEIL¹²⁶. Ce dispositif expérimental utilise le rayonnement synchrotron comme source d'activation des ions stockés dans le piège. La possibilité de faire varier l'énergie de photon permet de contrôler partiellement l'activation et de sonder les seuils de fragmentation et d'ionisation entre 5 et 40 eV. Un tel couplage présente certaines difficultés et plus particulièrement l'obtention de densités d'ions et de flux de photons suffisamment élevés. Le piège à ions utilisé dans cette expérience permet de confiner de grandes densités ioniques avec une charge d'espace limitée en utilisant un bain d'hélium. De plus, seul le rayonnement synchrotron est capable de fournir des flux de photons suffisants sur une large plage d'énergie. Les différentes parties du dispositif expérimental soient : la source d'ionisation, le piège à ions et le couplage avec les lignes de lumière vont être présentés.

IV.2.1. Source d'ionisation à pression atmosphérique

La source d'ionisation électrospray est une source d'ionisation douce qui permet la conservation de l'analyte précurseur. Il s'agit d'une source d'ionisation facile et rapide d'utilisation qui demande peu d'échantillons. La mise en phase gazeuse se fait à partir d'un échantillon liquide. Cette source ne génère pas ou peu d'ions fragment et permet d'observer le précurseur ainsi que la formation d'ions pseudo moléculaires. Certaines liaisons fragiles comme les liaisons non covalentes peuvent également être préservées.

i. Transfert de l'analyte de la source jusqu'à l'analyseur

II. L'ionisation des molécules se déroule à pression atmosphérique et température ambiante ¹¹¹.

L'échantillon à analyser est dilué en solution puis introduit au moyen d'un pousse-seringue ou d'une

pompe chromatographique dans l'appareil, par l'intermédiaire d'un capillaire (Figure IV-18). L'extrémité du capillaire traverse une aiguille métallique portée à un haut potentiel (3 à 5 kV). Il en résulte alors la formation de gouttelettes mono- ou polychargées qui conduisent par désolvatation à la formation d'ions en phase gazeuse¹²⁷. À la sortie de l'aiguille (quelques millimètres) est placée une contre-électrode permettant de diriger le faisceau d'ions vers l'orifice de l'analyseur (généralement un cône avec un diamètre de l'ordre d'une centaine de micromètres). À contre-courant du trajet des ions, un flux d'azote joue un rôle prépondérant dans le processus de désolvatation. Il permet de « sécher » le solvant résiduel de manière à ce que seuls les ions en phase gazeuse puissent pénétrer au sein de l'analyseur.

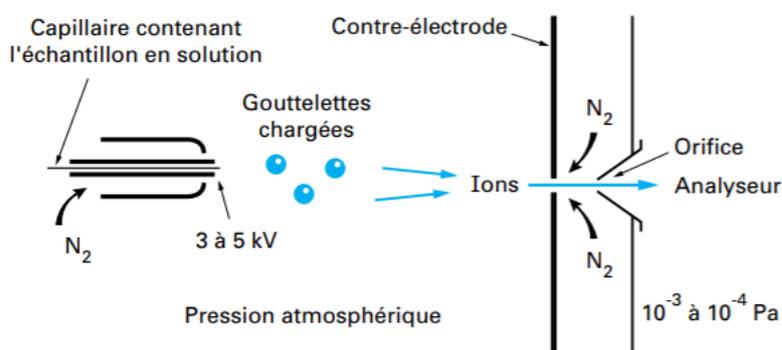


Figure IV-18 : Schéma d'une source électrospray : de la zone de désolvatation à la zone de transfert d'ions chargés¹¹⁵

i. Processus de désorption/ionisation par électronébulisation

L'application d'un champ électrique positif (ou négatif) entraîne l'accumulation de charges négatives (ou positives) à la surface du liquide. Ce champ électrique très intense appliqué à la pointe du capillaire provoque une accumulation de charges à la surface du liquide. Lorsque la force exercée par répulsion de charges devient plus importante que la tension de surface du fluide, la goutte naissante va se déformer pour optimiser sa surface, donnant naissance au cône de Taylor. Ainsi de fines gouttelettes fortement chargées apparaissent. La formation des gouttelettes chargées dépend des propriétés de la solution (tension de surface, conductivité...) et des paramètres instrumentaux (tension électrique appliquée, diamètre du capillaire...).

ii. Transfert des ions en phase gazeuse

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le passage des ions présents dans les gouttelettes à des ions en phase gazeuse. Les deux mécanismes principalement reconnus sont : le mécanisme de la charge résiduelle proposé par Dole (« Charged Residue Mechanism », CRM)¹²⁸ et le mécanisme de l'évaporation ionique proposé par d'Iribarne et Thomson, (« Ion Evaporation Mechanism, » IEM)¹²⁹

(Figure IV-19). Selon le modèle de Dole, la gouttelette parente va tout au long des différents processus d'explosions coulombienne générer des gouttelettes filles qui vont à leur tour subir ce processus jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule charge par gouttelette.

En revanche le modèle d'Iribarne et Thomson repose sur une succession d'explosion de type coulombienne qui réduirait la taille des gouttelettes, augmentant ainsi leur densité de charge. Ainsi, lorsque les gouttelettes possèdent un rayon suffisamment petit et une densité de charge très élevée, alors le champ électrostatique est suffisant pour expulser directement les ions en phase gazeuse¹³⁰. Généralement ce processus est important pour une gouttelette possédant un rayon de Rayleigh inférieur à 10 nm. Ainsi le modèle d'Iribarne est plutôt utilisé pour expliquer le processus pour des molécules de petites tailles alors que le modèle de Dole est plus utilisé pour expliquer les processus d'ionisation de macromolécules telles que des protéines.

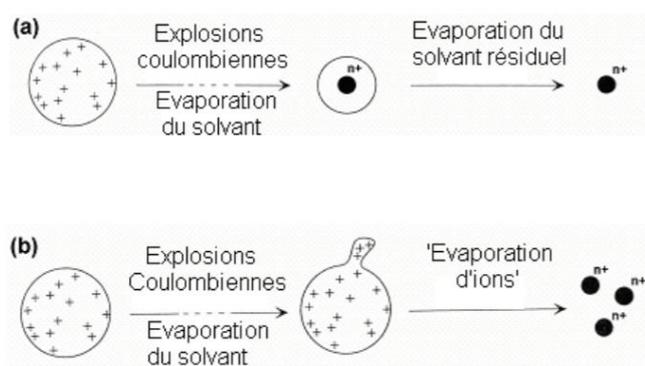


Figure IV-19 : Représentation schématique du modèle de a) Dole et b) du modèle d'Iribarne et Thomson

L'ionisation électrospray en mode positif conduit ainsi à la production d'ion multichargé en phase gazeuse du type $[M+nH]^{n+}$ avec M la masse moléculaire et n le nombre de charges portées par la molécule ionisée. Des adduits sont également observables. Les particules ainsi chargées sont transférées vers l'analyseur de masse, alors que les neutres sont éliminés.

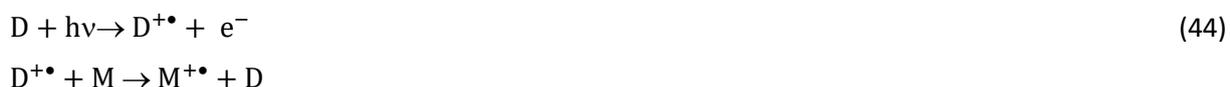
c) APPI

L'ionisation par APPI ou photoionisation à pression atmosphérique en phase liquide peut également être utilisée. Il s'agit d'une technique permettant d'ioniser à pression atmosphérique un nébulisat contenant un mélange de molécules, de solvants et éventuellement de dopant. Dans ce cas, une lampe à décharge générant des photons dans le domaine ultraviolet est utilisée, dans notre cas une lampe à Krypton (émettant deux raies à 10.1 eV et 10.6 eV¹³¹). La photoionisation n'est possible que si l'énergie du photon (h) est supérieure à l'énergie d'ionisation du composé d'intérêt M (43) :



En choisissant une source UV avec une énergie d'émission plus élevée que l'énergie d'ionisation de l'analyte mais plus basse que celle des autres constituants du nébulisat, il est possible d'effectuer une discrimination entre les molécules à ioniser et le solvant. Ainsi seul l'analyte d'intérêt sera ionisé.

L'ajout de dopant dans la solution permet d'augmenter la sensibilité de la méthode. Le dopant agit en tant qu'intermédiaire entre l'analyte et les photons par transfert de charge ou de proton. Il doit avoir une énergie d'ionisation plus basse que l'énergie du photon. Ainsi l'échantillon peut être ionisé par transfert de charge du dopant si l'énergie d'ionisation de l'analyte est inférieure à celle du dopant (44) :



Le second mécanisme d'ionisation en APPI implique un transfert de proton entre le dopant et l'analyte (45) :

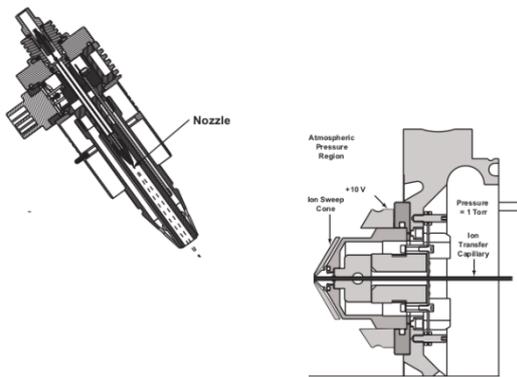


Le dopant est ajouté en quantité d'environ 10 à 30% de la phase mobile.

L'analyte est introduit par un capillaire dans la source dans un tube chauffé typiquement entre 150°C et 450°C selon le débit. Un gaz auxiliaire aide à la vaporisation de la solution contenant l'analyte, le système de solvant et éventuellement le dopant. Cette phase gazeuse est irradiée par la lampe au krypton.

La source APPI utilisée lors de nos expériences est représentée Figure IV-20.

a)



b)

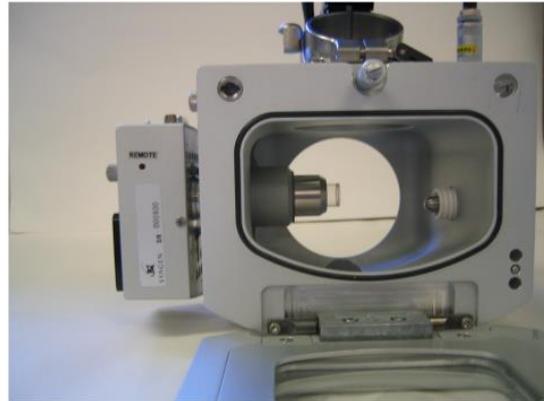


Figure IV-20 : a) Schéma et b) photo de la source APPI Source : Thermo Scientific ¹³⁶

IV.2.2. Analyseur et détecteur

Le spectromètre de masse de type LTQ XL utilisé est représenté Figure IV-21.

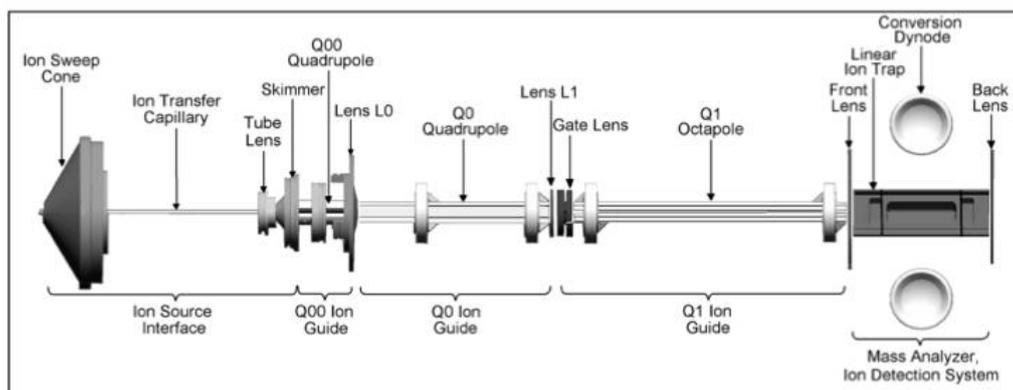


Figure IV-21 : Schéma du spectromètre de masse de type LTQ XL.

Un faisceau d'ions provenant de la source électrospray est dirigé à l'aide d'un capillaire chauffé, et d'un système de lentille jusqu'à l'analyseur. Il s'agit d'un piège à ion linéaire (LIT) également connu sous le nom de piège à ion 2D¹⁰⁹. Il est composé de quatre électrodes, elles-mêmes composées de trois sections (front, center and back section) (Figure IV-22). Au sein du piège, le confinement radial est réalisé par l'application d'un potentiel de piège RF sur les électrodes, et axialement au moyen d'un champ électrique DC appliqué sur les lentilles avant et arrière.

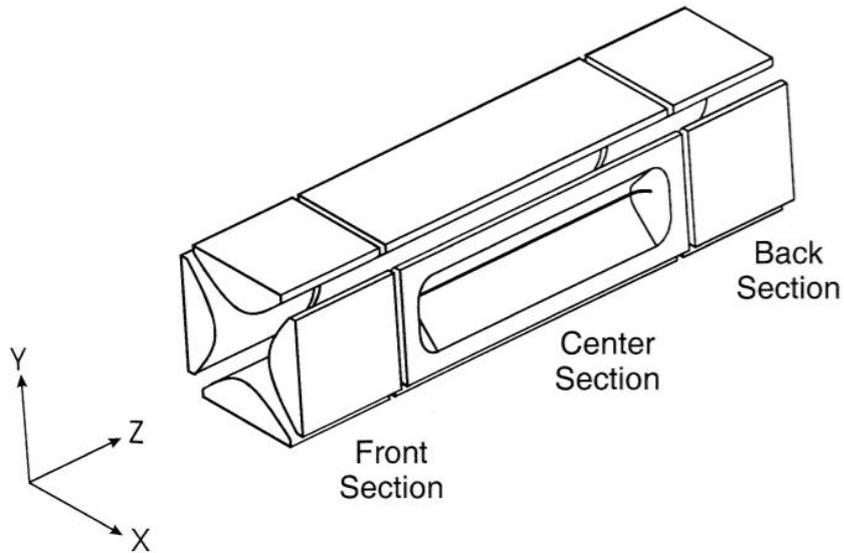


Figure IV-22 : Schéma du piège à ion linéaire 2D. Le détecteur est placé face à la section centrale par laquelle les ions sont éjectés

Les sections avant et arrière (front et back section) ont une longueur de 12 mm et la section centrale (center section) de 37 mm. Sur chacune des sections, un potentiel électrique continu est appliqué permettant de contenir les ions le long de l'axe. Un potentiel RF de type quadripolaire est appliqué au sein du piège, permettant de produire un champ de piégeage radial. De plus, une tension alternative est appliquée sur les électrodes pour l'isolement, l'activation et l'éjection des ions (Figure IV-23).

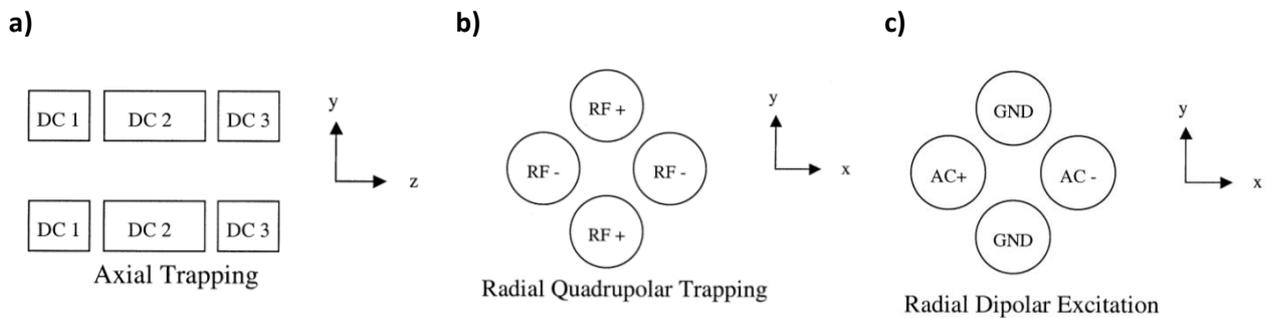


Figure IV-23 : Schéma d'application des tensions a) continues, b) de piégeage RF et c) alternative, nécessaire au fonctionnement du piège à ions 2D. Source : Schwartz et al.¹³⁷

Les ions sont éjectés radialement par l'application d'une tension alternative selon l'axe x, voir Figure IV-23, c). Dans les cas d'une expérience spectroscopie de masse en tandem, l'application d'une tension alternative judicieuse permet de ne garder que les ions d'intérêt, et d'éliminer les autres.

Afin que les ions atteignent le détecteur externe, une fente de 30 mm est placée le long d'une tige de la section centrale. Un système de détection standard composé d'une dynode de conversion et d'un multiplicateur d'électrons est monté face à la fente.

L'avantage des trappes 2D est la capacité à stocker plus d'ions avant d'atteindre un effet de charge d'espace, en comparaison des trappes 3D. Cette capacité est due au fait que le volume de la trappe 2D est plus grand que celui de la trappe 3D. De plus la focalisation des ions se fait selon l'axe z avec une très bonne efficacité lors de l'introduction des ions dans la trappe 2D. Le piège à ions utilisé pour nos expériences peut confiner jusqu'à $3 \cdot 10^4$ ions sans problème de charge d'espace ($10^6 \text{ ions.cm}^{-3}$)¹²⁶. Les ions piégés sont thermalisés à l'aide d'un gaz inerte (hélium).

IV.2.3. Couplage LTQ/synchrotron

Un schéma du montage expérimental est donné Figure IV-24.

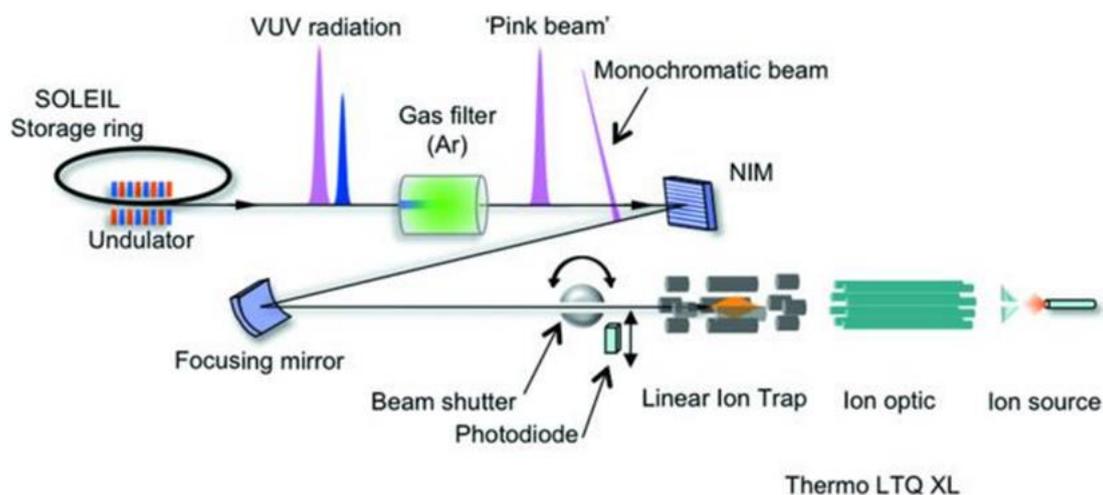


Figure IV-24 : Schéma du couplage du piège à ions linéaire avec la ligne DESIRS

Cette technique est basée sur l'utilisation du piège à ions linéaire couplé à la ligne de lumière DESIRS. Les ions issus de la source électrospray sont sélectionnés et stockés dans le piège à ions linéaire. Le faisceau synchrotron est envoyé directement dans le piège au travers de la lentille arrière du piège à ions. L'alignement du LIT face au faisceau SR est réalisé afin d'obtenir un éclairage maximal du flux d'ions par les photons, et ainsi maximiser la probabilité de processus photoinduits. Le spectromètre de masse est couplé à la ligne de lumière grâce à une chambre de pompage différentiel permettant d'accommoder la différence de pression entre le spectromètre de masse (10^{-5} mbar) et ligne de lumière (10^{-8} mbar) (Figure IV-25).

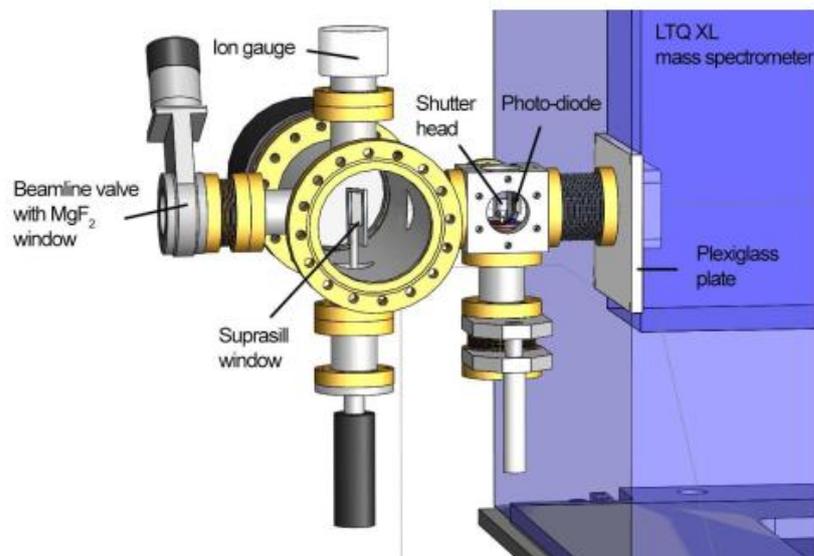


Figure IV-25 : Schéma de la chambre de pompage différentiel entre le piège à ions et la ligne de lumière

La chambre est montée sur une plaque faite maison munie d'une bride en CF40 (Figure IV-26). Une photodiode calibrée montée sur une translation sous vide (AXUV100, International Radiation Detectors) permet les mesures de flux de photons. La durée de l'irradiation est contrôlée grâce à un obturateur de photon placé juste avant le spectromètre de masse.

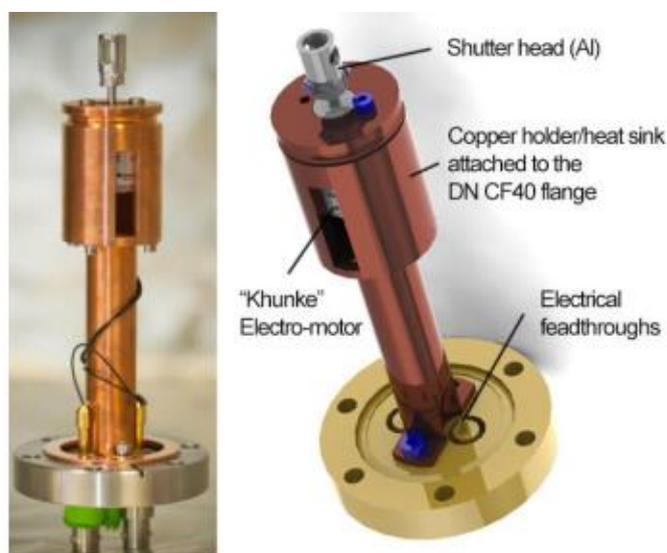


Figure IV-26 : Photo et schéma de la photodiode AXUV100; International Radiation Detectors

Les principales difficultés rencontrées pour la photoactivation des ions confinés au sein du piège résident dans l'obtention : (i) d'une densité ionique suffisamment élevée pendant une durée suffisamment longue (ii) d'un recouvrement optimal entre le faisceau d'ions et le faisceau du rayonnement synchrotron (iii) d'un faisceau de photons intense (iv) d'une longueur de trajet

d'interaction suffisante et (v) d'une efficacité de détection efficace pour les ions. Certains paramètres sont dépendants du type d'appareil. Ainsi, le choix d'un piège à ions linéaire par rapport à un piège 3D est optimal en ce qui concerne le trajet optique et la quantité d'ion stockés.

IV.2.4. Procédure expérimentale

Pour chaque longueur d'onde sélectionnée, l'expérience comprend les étapes suivantes : (i) les ions formés par la source d'ion sont injectés, sélectionnés et stockés dans le piège à ions ; (ii) lorsque la capacité ionique souhaitée est atteinte, l'obturateur de faisceau s'ouvre commençant ainsi l'irradiation, (iii) après une certaine durée d'irradiation l'obturateur intercepte le faisceau, (iv) le spectre de masse est enregistré, (v) le monochromateur et la position de l'onduleur se positionnent à la longueur d'onde suivante. Les étapes i) à iv) peuvent être répétées afin d'obtenir une statistique suffisante. Le temps d'irradiation est contrôlé directement par le spectromètre de masse par un signal TTL.

IV.2.5. Rendements d'ions produits

Pour chaque longueur d'onde, un spectre de masse est enregistré. L'évolution de l'intensité du pic de l'ion précurseur et de ses photofragments est mesurée en fonction de l'énergie de photon appliquée. La somme de toutes les intensités du spectre de masse est notée I_0 , elle correspond à (46) :

$$I_0 = I_{\text{précurseur}} + \sum I_{\text{fragments}} \quad (46)$$

À partir de l'abondance de l'ion précurseur et des ions fragments en fonction de l'énergie de photon, il est possible d'obtenir les sections efficaces relatives de photofragmentation des différents fragments. Puis ces valeurs sont normalisées en fonction du flux de photons. On obtient alors les différents spectres de photofragmentation. En sommant l'ensemble de ces spectres, on obtient le spectre de photodissociation global de la molécule.

Les rendements d'ions produits Y sont obtenus en mesurant l'abondance I d'un ion correspondant à ce processus et en normalisant cette valeur par la somme des abondances de tous les autres ions et du précurseur et normalisés au flux de photon incident (47) :

$$Y_A(\lambda) = \frac{I_A}{\sum I_{\text{fragments}} + I_{\text{précurseur}}} \cdot \frac{1}{\Phi(\lambda)} \quad (47)$$

Parallèlement à la photofragmentation, un processus de détachement d'électron peut également être observé. Dans le cas de mono-anion, le détachement d'un électron entraîne la formation d'un neutre

qui ne peut être détecté par spectrométrie de masse. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la déplétion de l'ion parent. Ainsi à chaque énergie photonique, deux spectres de masse sont enregistrés avec les photons activés ou désactivés. Le rapport d'intensité de l'ion précurseur avec et sans photon donne alors accès à l'intensité du processus de détachement d'électrons dans le cas d'anions simplement chargés. On obtient ainsi des sections efficaces relatives de photodétachement.

IV.3. Multi-analysis Ion Apparatus : l'expérience MAIA

Des expériences de photoactivation dans la gamme VUV ont été réalisées sur la ligne de lumière PLEIADES, à l'aide de la technique dite de faisceau fusionné ou « merged beams » en anglais. Le montage MAIA (Multi-analysis Ion Apparatus) est installé de façon permanente sur la ligne PLEIADES. Il permet la réalisation d'expériences de spectroscopie de photoionisation d'ion ainsi que la mesure de sections efficaces absolues¹²⁵.

IV.3.1. Principe

La technique « merged beams » consiste en la fusion ou recouvrement optimal entre un faisceau d'ions d'intérêt (rapport masse sur charge sélectionné) et un faisceau de photons monochromatiques. Les mesures sont effectuées par spectrométrie ionique, soit en comptant les ions qui ont augmenté leur état de charge après interaction avec les photons. Le flux de photons arrivant au niveau de la zone d'interaction a été mesuré à l'aide d'une photodiode calibrée (IRD SXUV 300 photodiode).

IV.3.2. Faisceau d'ions

Les ions sont formés à l'aide d'une source d'ions à résonance cyclotronique électronique (ECR), source optimisée pour la production d'ions à charges multiples (Figure IV-27). Une source d'ions ECR est une cavité sous vide, immergée dans un champ magnétique et dans laquelle est injectée une onde hyperfréquence. Cette onde permet de chauffer et accélérer les électrons. Les électrons vont ainsi ioniser au fur et à mesure les atomes et créer un plasma confiné magnétiquement. L'extraction des ions de la source est réalisée en appliquant un potentiel d'extraction.

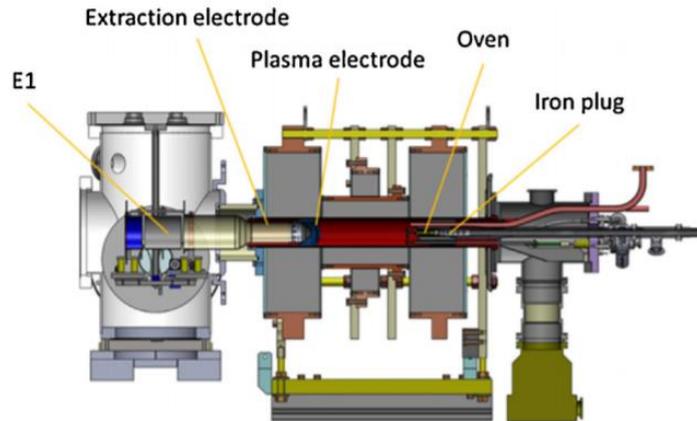


Figure IV-27 : Source d'ions à résonance cyclotronique électronique (ECRIS). L'injection des ions (par la droite) dans la chambre à plasma est réalisée par une entrée de gaz pour les échantillons gazeux ou un micro four pour les échantillons solides. Le chauffage du plasma est effectué par injection d'ondes radiofréquences (RF). L'extraction des ions de la source est effectuée en appliquant un potentiel d'accélération entre l'électrode de plasma et l'électrode d'extraction à la terre.

Après extraction des ions, le rapport masse/charge du faisceau d'ions d'intérêt est sélectionné à l'aide d'un aimant (MAGNET 1) qui possède un angle de courbure de 90° (Figure IV-18). Après la sélection, un déflecteur électrostatique (ED1) dévie le faisceau d'ions de 45° pour le faire fusionner avec le faisceau de photons. Tout au long de sa trajectoire de la source d'ions à la région d'interaction (IR), le faisceau d'ions est recentré par des lentilles (E2, E3). Des jeux de fentes supplémentaires (S2 et S4) sont disponibles pour adapter les dimensions du faisceau ionique à celle du faisceau de photons.

IV.3.3. Spectroscopie d'ions

La Figure IV-28 présente un schéma général de la configuration MAIA.

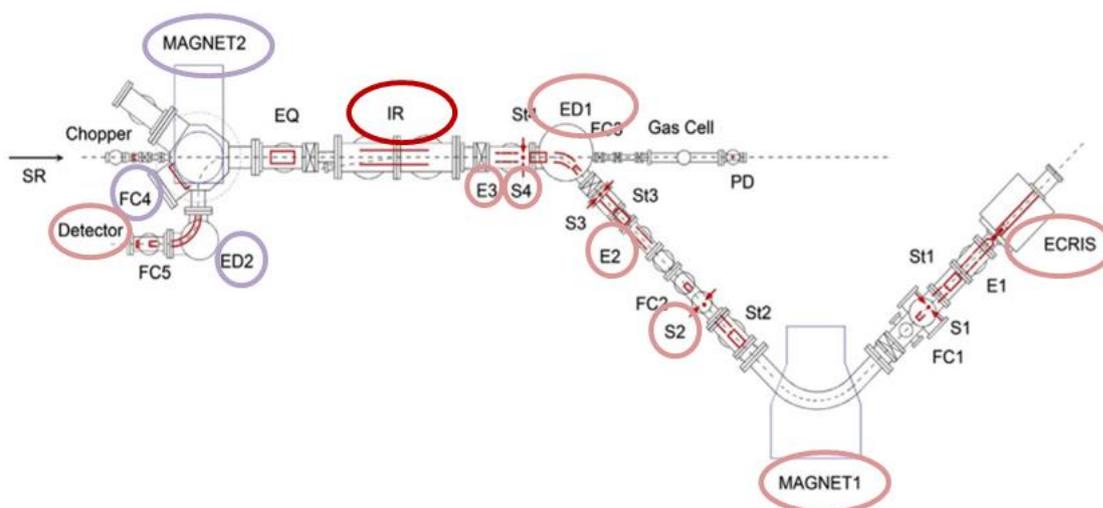


Figure IV-28 : Schéma général de la configuration MAIA dans la configuration utilisée pour la détermination des sections efficaces absolues. ECRIS: source d'ions, E: lentille Einzel, S: fentes de

collimation, ED: déflecteur électrostatique, IR: région d'interaction, EQ: quadripôle électrostatique, SR: rayonnement synchrotron, PD : photodiode calibrée.

La détermination de sections efficaces absolues nécessite de définir précisément la longueur de la zone d'interaction. Pour ce faire, un tube est polarisé conférant ainsi aux photoions produits au niveau de la zone d'interaction une vitesse différente de celles des ions produits à l'extérieur. Le chevauchement entre les deux faisceaux au niveau de la zone d'interaction est déterminé à l'aide de trois jeux de scanners horizontaux et verticaux placés à chaque extrémité et au milieu du tube. Le courant d'ions ainsi que le courant de photons arrivant au niveau de cette zone d'interaction sont mesurés simultanément et respectivement par une coupe de Faraday et par une photodiode. Après interaction, un dipôle (MAGNET 2) défocalise les photoions des ions précurseurs. La trajectoire des photoions est déviée de 90° tandis que les ions parents sont collectés dans la coupe de Faraday (FC4). Un déflecteur électrostatique (ED2) permet une discrimination supplémentaire entre les ions produits à l'intérieur et à l'extérieur du tube de la région d'interaction.

Les photoions sont mesurés à l'aide d'un détecteur de type MCP (Figure IV-29). Il s'agit d'un détecteur composé de deux séries de microcanaux (MCP). Un écran phosphorescent sur le détecteur 1 permet de déterminer la taille du faisceau de photoions au niveau du détecteur et de vérifier qu'ils sont tous collectés. Après impact des photoions sur le détecteur 1, les électrons secondaires formés sont déviés et focalisés sur le détecteur 2 afin d'être dénombrés.

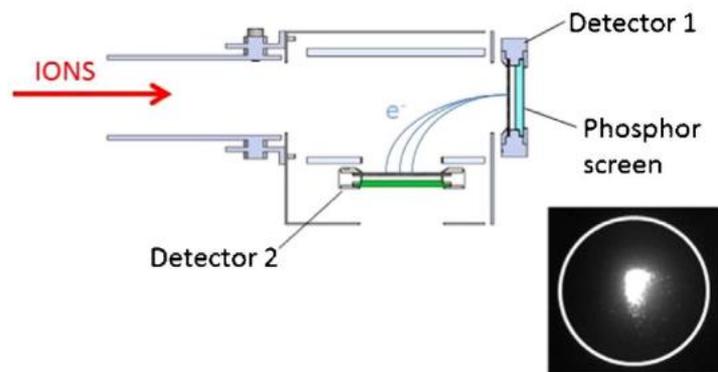


Figure IV-29 Détecteur de photoions constitué de deux jeux de micro-canaux (détecteurs 1 et 2) équipés d'un écran phosphorescent. L'insert montre l'image du faisceau de photoion observé sur le détecteur 1.

IV.3.4. Détermination sections efficaces absolues

La spectrométrie d'ions permet la détermination des sections efficaces absolues pour des réactions de photoionisation simple ou multiple. En effet pour une énergie de photon donnée, la section efficace σ est obtenue selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{Se^2\eta\nu q}{Ij\varepsilon \int_0^L \frac{dz}{\Delta x \Delta y F(z)}} \quad (48)$$

σ : section efficace
 S : quantité de photoions mesurés par le détecteur
 e : charge de l'électron
 η : efficacité de la photodiode
 ν : vitesse des ions précurseurs dans la zone d'interaction
 q : charge des ions précurseurs
 I : courant produit par les photons sur la photodiode
 j : courant des ions précurseurs mesurés par la coupe de Faraday
 ε : efficacité du détecteur
 L : longueur de la zone d'interaction
 $\Delta x \Delta y F(z)$: zone de faisceau efficace
 F : facteur de forme

Afin de déterminer la variation des sections efficaces de photoionisation en fonction de l'énergie des photons, le courant dans les bobines de MAGNET2 et la tension sur le déflecteur électrostatique ED2 sont ajustés permettant de détecter les ions qui ont gagné une charge (photoionisation simple) ou plusieurs charges (processus de photoionisation multiple). L'énergie des photons est enregistrée à chaque pas. L'ensemble des paramètres impliqués dans l'équation (48) sont enregistrés avec et sans photon, à l'exception du facteur de forme déterminé au préalable à l'aide des trois scanners à fentes et qui ne varie pas en fonction de l'énergie.

Cette procédure de mesure de sections efficaces absolues a été validée en étudiant l'ion He^+ . L'ion He^+ est semblable à l'hydrogène, ce qui permet de calculer avec précision sa section efficace avec une grande précision¹³⁴. Les sections efficaces mesurées et calculées sont présentées Figure IV-30.

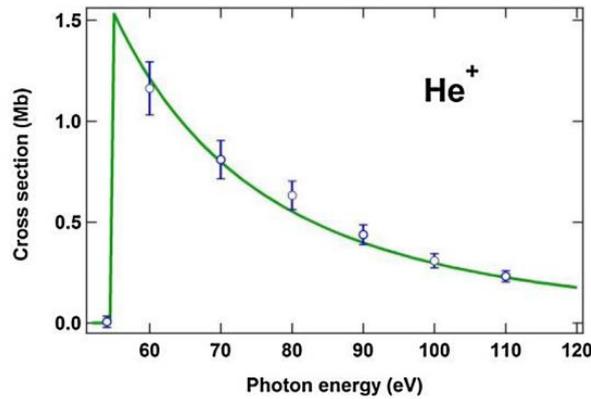


Figure IV-30 : Variation de la section de photoionisation de l'ion He^+ en fonction de l'énergie de photons. Points bleus : mesures expérimentales, ligne verte : résultats théoriques¹³⁸

Nous notons la cohérence entre les mesures (points ouverts) et la section efficace calculée (ligne verte). Les résultats théoriques et expérimentaux sont en accords, ce qui permet de valider la procédure de mesures de sections efficaces absolues¹²⁵. L'incertitude sur les mesures de sections efficaces absolues se situe entre 10 et 15% et provient majoritairement des fluctuations statistiques et des incertitudes sur la mesure de l'intégrale du facteur de forme¹³⁵ et du flux de photons.

V. Conclusion

Ce chapitre Méthodes a été consacré à la présentation des différentes techniques instrumentales utilisées telles que la spectroscopie d'action et la spectroscopie d'ions. Les différents montages expérimentaux utilisés en conséquence ont été présentés et détaillés. Le chapitre suivant est consacré à la présentation des résultats obtenus à l'aide de ces techniques expérimentales.

Chapitre V. Mesures des sections efficaces absolues de photoionisation du C₆₀

I. Introduction

En chimie atmosphérique, la connaissance des produits des réactions photochimiques ainsi que des rapports de branchement des réactions en fonction de la longueur d'onde est essentielle pour comprendre le comportement de polluants dans l'atmosphère. La spectroscopie d'action en piège à ions donne accès à certaines de ces données. Néanmoins, les valeurs des sections efficaces absolues pour les processus photochimiques sont souvent inconnues bien qu'essentielles pour la modélisation des durées de vie des composés. La méthode des « merged beams » permet de réaliser des mesures de sections absolues. Cependant, la source ECR disponible sur l'expérience MAIA suppose de travailler sur la tension de vapeur des composés, et n'est donc pas adaptée aux composés faiblement volatils et fragiles. En revanche, les sources d'ionisation à pression atmosphérique disponibles sur le piège à ions permettent d'étudier des composés inaccessibles par source ECR et ainsi d'étudier leur spectroscopie en piège. Il serait donc particulièrement utile de disposer d'une méthodologie permettant de normaliser les sections efficaces partielles auxquelles on peut accéder en spectroscopie d'action en piège à ions.

II. Détermination sections efficaces absolues en piège à ions

Comme expliqué précédemment, le piège à ions permet de faire des mesures de sections efficaces relatives. Cependant à condition que la géométrie du faisceau de photons et du faisceau d'ions soit connue, à partir des équations cinétiques, la section efficace relative peut être convertie en échelle absolue.

En effet, supposons la réaction suivante où un ion précurseur P réagit avec un photon pour arriver à un ion produit S:



La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$dP = -dS = -kPdt \quad K : \text{constante de réaction} \quad (50)$$

P et S étant les concentrations respectives des composés P et S.

Pour un rayonnement monochromatique, la constante de réaction k s'exprime ainsi :

$$k = \Phi \cdot \sigma \quad \begin{array}{l} \Phi : \text{densité de flux de photons (ph.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}) \\ \sigma : \text{section efficace (cm}^2\text{)} \end{array} \quad (51)$$

Ainsi en combinant les équations (50) et (51), on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{k}{\Phi} & t : \text{durée d'irradiation (s)} \\ \sigma &= \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right) & P_0 : \text{nombre d'ions précurseurs à } t=0 \\ & & P_t : \text{nombre d'ions précurseurs à } t=t \end{aligned} \quad (52)$$

En supposant qu'aucun ion n'a été perdu au cours de la réaction, on obtient alors :

$$P_0 = P_t + S_t \quad S_t : \text{nombre d'ions produits pour un temps d'irradiation } t$$

L'équation (52) devient :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln\left(\frac{P_t + S_t}{P_t}\right) & t : \text{durée d'irradiation (s)} \\ \sigma &= \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln\left(1 + \frac{S_t}{P_t}\right) & P_0 : \text{ion précurseur à } t=0 \\ & & P_t : \text{ion produit au temps } t \end{aligned} \quad (53)$$

De plus, en considérant le $\%S_t$ comme l'intensité relative de l'ion produit S après un temps t d'irradiation, on obtient alors :

$$\sigma = \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln(1 + \%S_t) \quad \%S_t : \text{intensité relative ion produit S au temps } t \quad (54)$$

$\%S_t$ est directement obtenue depuis les spectres de masse tandem. Il est important de noter que l'efficacité de détection des ions n'est pas constante sur la gamme de m/z. En effet, le système de détection du piège met en jeu une dynode conversion suivie d'un multiplicateur d'électron. La dynode est placée à un potentiel fixe et égal à -15kV pour des cations. Ainsi la quantité d'électrons secondaires générés par la dynode dépend de la vitesse d'impact des ions sur la surface¹³⁶. Les abondances ioniques $\%S_t$ doivent par conséquent être multipliées par les efficacités de détection relatives:

$$\sigma = \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln \left(1 + \%S_t \cdot \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_p} \right) \quad (55)$$

$\%S_t$: Abondance relative de l'ion produit S
 $\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_p}$: Rapport de l'efficacité de détection des ions
 $\varepsilon_s, \varepsilon_p$: Efficacité de détection des ions S et P respectivement

Afin de valider la méthode de détermination des sections efficaces en piège à ions en utilisant l'équation (55), des mesures de section efficace de photoionisation du radical cation C_{60}^+ ont été réalisées. En effet, le cation C_{60}^+ peut être analysé par les dispositifs de type « merged beams » mais aussi en piège à ions. Ce composé nous permet de comparer les deux approches

La photoionisation du cation C_{60}^+ a été étudiée à l'Advanced Light Source (ALS)¹³⁷ par la méthode du « merged beams » ainsi que théoriquement. Les données tirées de la littérature sont présentées à la Figure V-1.

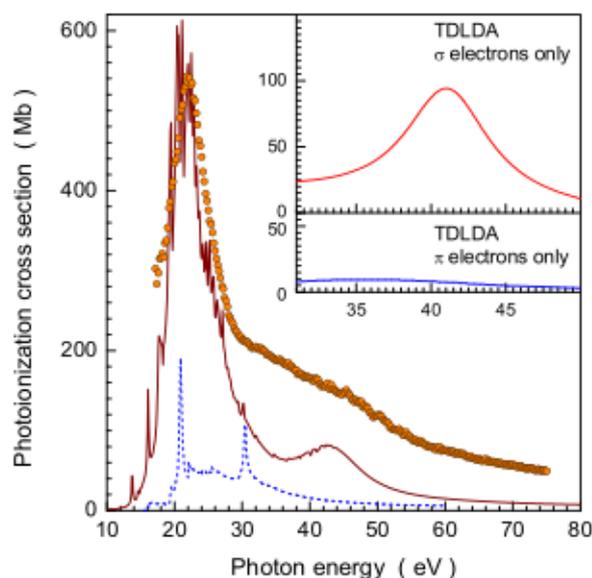


Figure V-1 : Sections efficaces absolues de l'ion C_{60}^+ expérimentale (o) et théorique TDLA (—), LDA (---) tirées de la littérature¹⁴¹

L'accord entre les mesures et les calculs n'est que qualitatif, les données théoriques ayant été divisées par un facteur 4 afin d'être normalisées à la structure à 20 eV. Les auteurs expliquent cette différence par la formation possible de fragments qui échapperaient à la détection. Des mesures expérimentales de sections efficaces de photoionisation ont également été rapportées pour l'espèce neutre¹³⁸ et se sont révélées 4 à 5 fois plus grandes que celles obtenues pour le cation C_{60}^+ . Ces résultats sont surprenants étant donné que ces composés ne diffèrent que d'un électron. Selon les règles de somme de *Thomas-Reiche-Kuhn*, ces deux mesures devraient être très proches¹³⁹.

Nous avons entrepris de mesurer à nouveau la photoionisation du C_{60}^+ avec l'expérience de MAIA sur la ligne PLEIADES afin de vérifier les résultats de la littérature. Ces résultats sont ensuite comparés aux mesures absolues acquises en piège à ions sur DESIRS. En parallèle, des calculs de DFT dépendante du temps ont été réalisés sur l'espèce cationique ainsi que sur le neutre.

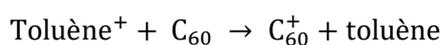
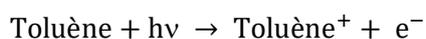
III. Matériel et méthodes

III.1. Merged beams

Les expériences du type « merged beams » ont été réalisées au moyen du montage MAIA installé sur la ligne PLEIADES. Les ions C_{60}^+ ont été produits dans une source d'ions ECR à 12.6 GHz, en injectant une onde hyper fréquence de moins de 1mWatt. Une tension d'extraction de 2kV a été appliquée. Les ions ont ensuite été mis en coïncidence avec les photons dans la zone d'interaction (distance : 60 cm). Les ions parents sont recueillis sur une cage de faraday et les photoions sont mesurés par une galette de microcanaux. L'erreur sur les mesures des sections efficaces a été estimée entre 20 et 25%¹⁴⁰. Les contributions principales à cette erreur étant dues au chevauchement du faisceau et à la détermination de l'efficacité du détecteur. Le flux de photons a été mesuré dans la gamme 10^{11} - 10^{12} ph.s⁻¹ en utilisant une photodiode calibrée (SXUV, International Radiation Detectors). Cette expérience a permis de déterminer la section efficace de photoionisation du C_{60}^+ dans la gamme 25 - 45 eV.

III.2. Piège à ion

Les expériences en piège à ions ont été réalisées sur la ligne DESIRS. Les ions précurseurs C_{60}^+ sont formés à partir d'une solution à 0.1 mg.ml⁻¹ dans du toluène à l'aide d'une source de photoionisation à pression atmosphérique (APPI) en utilisant une lampe au krypton. Le toluène et le C_{60} ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Dans ce cas, le solvant (toluène) sert de dopant. L'ionisation se fait selon les équations (56), par transfert de charge. En effet, l'énergie d'ionisation du toluène (8.83 eV) est inférieure à celle du C_{60} (> 10 eV).



(56)

Puis l'ion précurseur (m/z 720) est sélectionné avec une largeur d'isolement de 5 Da. Le temps d'activation est réglé pour 500 ms de façon à maintenir l'abondance du produit de photoionisation inférieur à 10 % sur toute la gamme. Le filtre à gaz a été utilisé avec de l'argon dans la gamme 8-16 eV. L'équation nécessite de connaître la densité de flux de photon en ph.s⁻¹.cm⁻². Nous avons enregistré les profils du faisceau DESIRS à différentes énergies sur la gamme allant de 8 à 25 eV avec une caméra

sensible aux UV¹⁴¹. Le détecteur de la caméra a été placé à l'endroit estimé où se trouve le centre du piège à ions. Un exemple d'image obtenue est présenté à la Figure V-2.

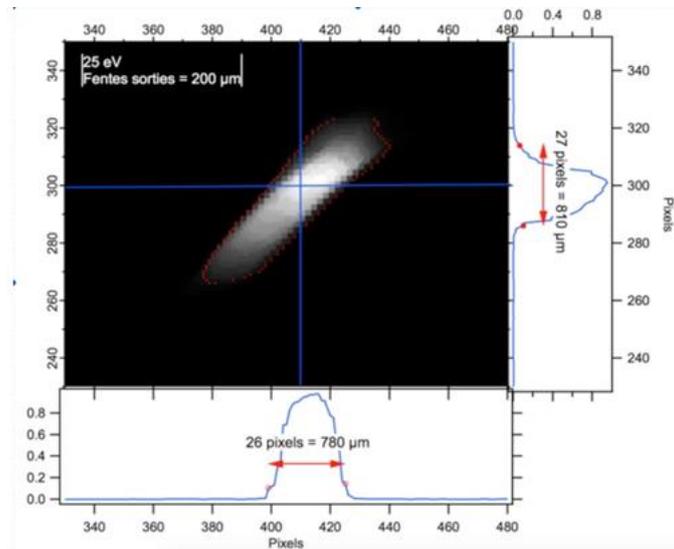


Figure V-2 : Image du faisceau à 25 eV pour 200 µm de fente de sortie. La courbe pointillée rouge représente le contour du faisceau pour un niveau de seuil de 85%. Les profils du faisceau selon les deux coupes verticales et horizontales (en bleue) sont présentés à gauche et en dessous de l'image.

Connaissant la taille du pixel (30 µm) il est possible déterminer la surface du faisceau après application d'un seuil que l'on choisit à 85%. La surface du faisceau obtenue pour 70 µm est présentée sur la Figure V-3.

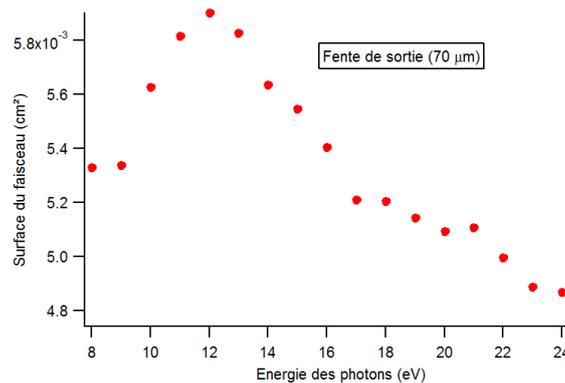


Figure V-3 : Surface du faisceau en cm² en fonction de l'énergie des photons pour une ouverture des fentes de sortie de 70 µm.

Le flux de photons a été mesuré sur toute la gamme grâce à la une photodiode calibrée AXUV 100 de la marque International Radiation Detectors. La Figure V-4 présente le flux et la densité de flux mesuré pour DESIRS.

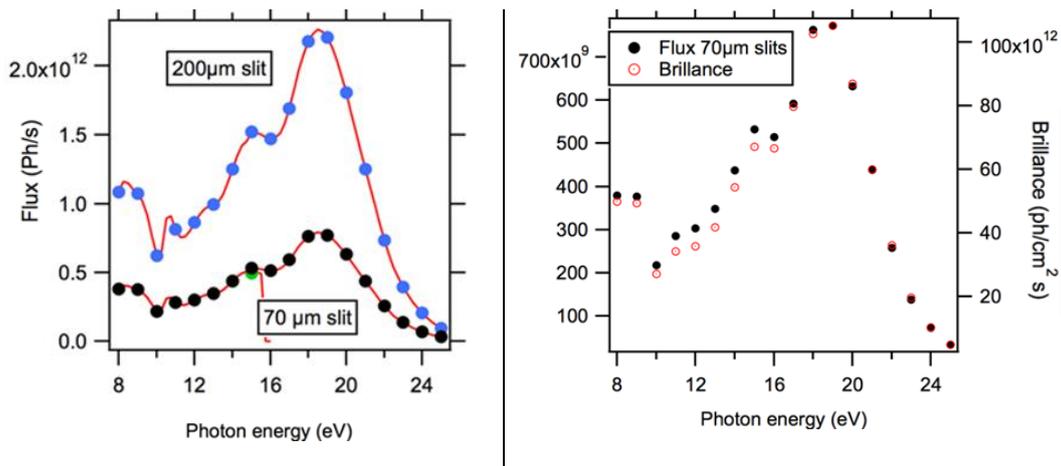


Figure V-4 : Flux et brillance du faisceau DESIRS.

Enfin, nous avons obtenu de Thermo Scientific, le fabricant du piège à ions, les efficacités de détection pour notre système de détection (Figure V-5).

Detector Gain Dependence on Charge State (Multiplier Voltage = 2000)

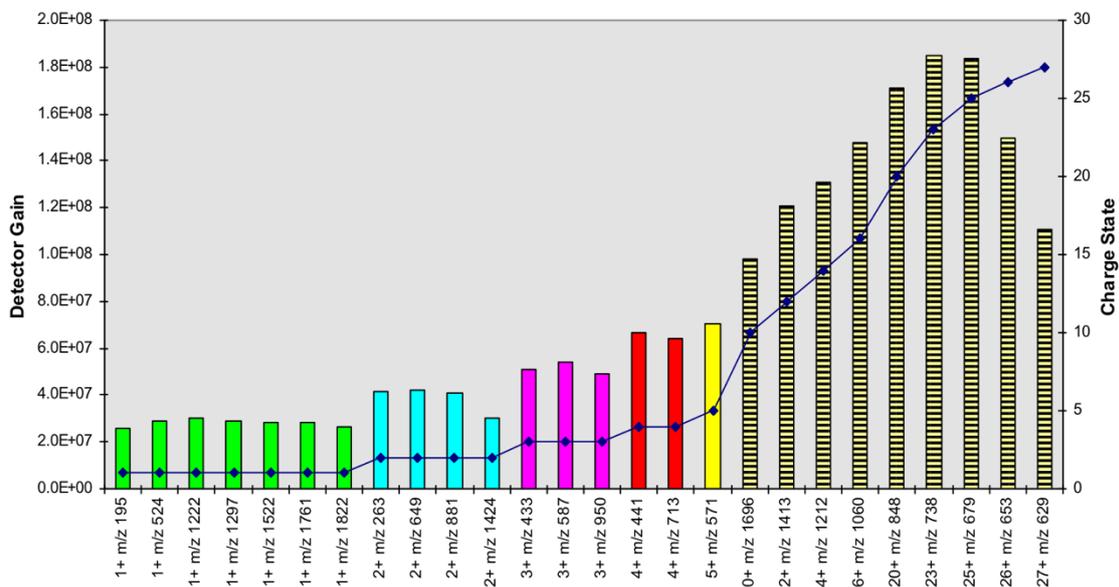


Figure V-5 : Variation du gain du système de détection pour différents ions

Il apparaît que le gain du détecteur est 1.4 fois plus élevé pour un ion doublement chargé que pour un ion de charge unitaire.

III.3. Calculs rt-TDDFT

Des calculs théoriques ont été réalisés par Denis Duflot (Université de Lille). Les géométries des ions neutres C_{60} (I_h) et du radical C_{60}^+ (D_{5d}) ont été optimisées en utilisant le package GAMESS-US¹⁴² au niveau (U) LSDA, (SVWN5) et (U) PBE avec les bases de Dunning cc-pVTZ¹⁴³. Les calculs rt-TDDFT ont été réalisés avec le package OCTOPUS¹⁴⁴ en utilisant les mêmes fonctionnelles.

IV. Résultats

IV.1. Sections efficaces absolues : théorie et expériences

Les différentes mesures de sections efficaces de photoionisation obtenues expérimentalement et théoriquement sont présentées Figure V-6.

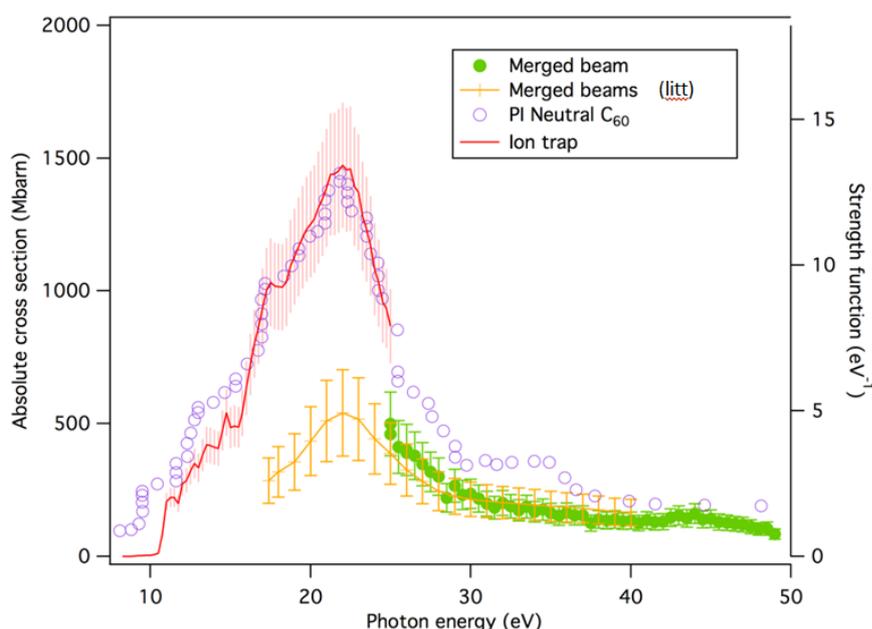


Figure V-6 : Résultats de sections efficaces de photoionisation du neutre C_{60} et de l'ion C_{60}^+ obtenus en utilisant la technique du piège à ions (—), la technique « merged beams » (●) (—)¹³⁷, et par photoionisation pour le neutre (○)¹³⁸.

Les mesures obtenues sur MAIA (en vert) sont comparées avec les valeurs de la littérature obtenues selon la même technique¹³⁷ (en jaune). Les deux courbes sont en accord entre elles et confirment l'amplitude de la section efficace de photoionisation préalablement rapportée. La section de photoionisation du radical C_{60}^+ présente un maximum à 22 eV attribué à la résonance plasmonique de surface.

Un plasmon de surface correspond à oscillation collective des électrons libres du système. Une deuxième bande est présente autour de 40 eV et est attribuée à l'aide de calculs à une excitation de

volume de plasmon¹⁴⁵. Un plasmon de volume correspond à des oscillations de ce plasma pouvant se propager dans le volume. Les résultats obtenus à partir de la technique du piège à ions sont présentés en rouge. Les mesures en piège à ion commencent à basse énergie, ce qui permet d'observer le seuil d'ionisation. L'énergie d'ionisation, mesurée à 10.5 ± 0.1 eV, est comparée aux données de la littérature théorique au tableau.

Tableau V-I : Énergies d'ionisation de l'ion radical C_{60}^+ (deuxième énergie de C_{60})

C_{60}^+	SCF-LDA ^a	LCAO ^a	rt-LSDA ^b	rt-PBE ^b	exp AE ^c
	11.7	11.3	10.8	10.6	10.5 ± 0.1
<i>^a ref¹⁵⁰, ^b Calculs théoriques en utilisant la géométrie cc-pVTZ, ^c Énergie d'apparition obtenue avec le piège à ions</i>					

Cette valeur expérimentale (10.5 ± 0.1 eV) se rapproche des valeurs théoriques. De plus à notre connaissance, il s'agit de la première détermination spectroscopique de la deuxième énergie d'ionisation du C_{60} : les mesures précédentes tant sur PLEIADES qu'à l'ALS (Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory¹³⁷) ne couvrant pas la région du seuil. Dans la littérature, plusieurs mesures indirectes de cette énergie d'ionisation ont été effectuées par impact d'électrons ou de photons, avec des valeurs allant de 10.3 à 11.9 eV. Des expériences de « charge stripping » ont donné des résultats incohérents allant de 8.5 ± 0.5 eV à 12.25 ± 0.5 eV¹⁴⁷. De telles expériences impliquent la réaction d'un ion positif avec un atome (ou molécule) entraînant l'élimination d'un ou plusieurs électrons de l'ion. Les méthodes d'échange de charge sous-estiment l'énergie d'ionisation à 9.7 ± 0.2 eV et 9.59 ± 0.11 eV¹⁴⁸. L'échange de charge consiste à encadrer l'énergie d'ionisation par des réactions de transfert de charge avec des composés de références.

La section efficace du radical obtenue avec le piège à ions augmente de façon monotone jusqu'à un maximum de 1473 Mbarn à 22 eV, valeur proche de la section efficace du neutre C_{60} déterminée à environ 1500 Mbarn dans la littérature par photoionisation¹³⁸ (Figure V-6).

La position du maximum de la section efficace autour de 22 eV, obtenue par la technique du piège à ion correspond aux données obtenues par la technique du « merged beams ». En revanche, l'amplitude des mesures est 2.7 fois plus élevée avec le piège à ions qu'avec le « merged beams ». Afin de comprendre cette différence de résultats expérimentaux, des calculs rt-TDDFT ont été réalisés à la fois sur l'espèce neutre C_{60} et sur le radical C_{60}^+ (Figure V-7). Ce genre de calculs est connu pour fournir des valeurs de sections efficaces de photoabsorption précises¹⁴⁹.

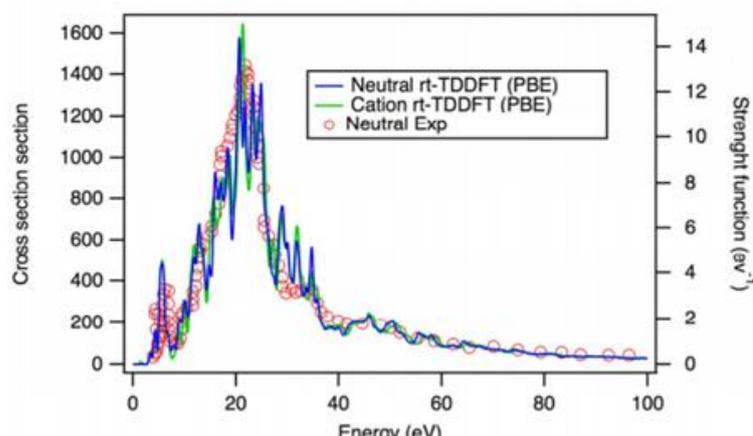


Figure V-7 : Sections efficaces absolues théoriques obtenues par rt-TDDFT pour le neutre (--) et le cation (--), et par expérience pour le neutre (o) ¹⁴²

Les résultats des sections efficaces théoriques obtenus pour le neutre et pour le cation sont présentés Figure V-7. Ces deux systèmes ne différant que d'un seul électron, ils présentent des sections efficaces absolues théoriques très proches.

La section efficace théorique (Figure V-7) est beaucoup plus structurée que celle obtenue par l'expérience (Figure V-6). Il s'agit d'un artéfact bien connu de cette technique de calcul rt-TDDFT¹⁵⁰, l'enveloppe en revanche reste correcte. En effet, l'amplitude de la section efficace théorique du C_{60}^+ est en excellent accord avec les résultats théoriques précédemment obtenus dans la littérature par TDLDA (approximation de la densité locale dépendant du temps) ¹³⁷, et par l'expérience du piège à ions. En revanche, les résultats obtenus avec la technique du « merged beams » semblent en désaccord, à la fois avec les résultats théoriques, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux du piège à ions.

IV.2. Explication désaccord résultats expérimentaux et théorie

On peut envisager plusieurs raisons pour rendre compte de ces différences. Scully et al.¹³⁷ ont suggéré que l'écart entre leurs mesures obtenues par « merged beams » et par la théorie pouvait provenir de l'existence de voies de fragmentations importantes non prises en compte dans l'expérience. Cette idée a été récemment renforcée par l'observation de nombreux canaux de fragmentation lors d'une expérience de type « merged beams »¹⁵¹. Lors de nos expériences du type « merged beams », nous avons pu déterminer que le taux de production du fragment C_{58}^{2+} à 25 eV représentait 5% du taux de production du dication C_{60}^{2+} produit par photoionisation, valeur en accord avec les observations de Baral et al.¹⁵¹. Ce taux de fragmentation a été obtenu en balayant le champ de l'aimant d'analyse (Magnet 2) après la zone d'interaction et en comparant l'intensité des raies des ions produits C_{60}^{2+} ou C_{58}^{2+} . Les mesures de sections efficaces de photoionisation de ces différents ions ont ainsi été obtenues. En

revanche, avec la technique du piège à ions aucun ion fragment n'a été produit en dessous de 25 eV, excluant ainsi cette première hypothèse d'existence de canaux de fragmentation.

La présence d'harmoniques d'ordres supérieurs pourrait être une cause à même d'expliquer les sections efficaces trop faibles. Cependant les expériences du type « merged beam » sur MAIA ont été réalisées en utilisant un filtre en magnésium d'une épaisseur de 1500 Å inséré sur le chemin optique. Ce matériau garantit une pureté spectrale entre 25 et 50 eV et filtre tous les rayonnements supérieurs à 50 eV. L'amplitude des résultats de sections efficaces (vert à la Figure V-6) est en accord avec celles de la littérature (jaune) obtenue selon la même technique. La présence d'harmoniques comme possible cause d'erreur est donc exclue.

Étant donné que la technique du « merged beams » semble fournir des résultats erronés, alors la cause de l'erreur pourrait être spécifique à la méthode. Un point commun entre nos mesures et celles de la littérature est l'utilisation d'une source d'ionisation par résonance cyclotron électronique (ECR). Ce type de source est connu pour produire une population d'espèces excitées, conduisant à la production de fragments abondants. Cet effet a déjà été identifié comme un inconvénient par rapport aux méthodes de type piège à ions^{152,153}. La Figure V-8 compare les spectres de masse des ions formés à partir de (a) la source ECR et (b) de la source APPI utilisée dans la technique du piège à ions.

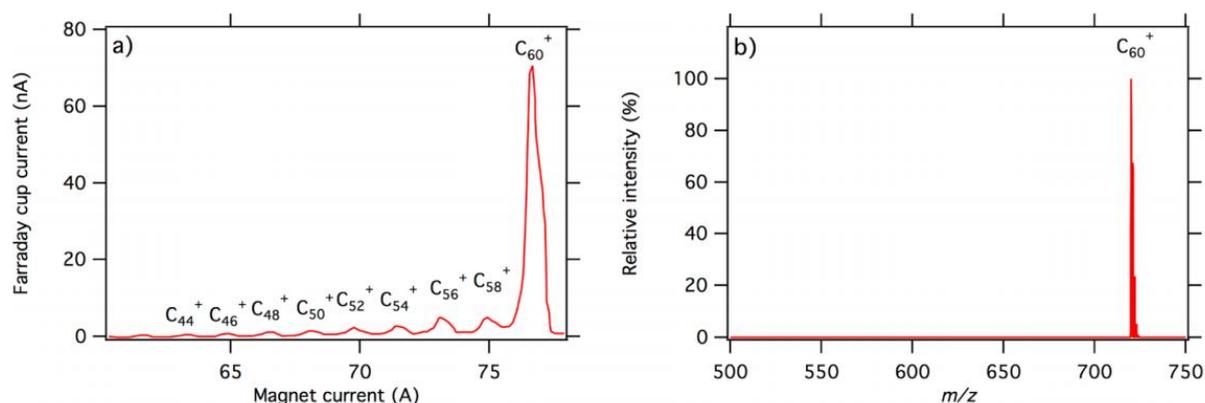


Figure V-8 : Spectres de masse des ions C_{60}^+ formés par a) la source ECR installée sur la technique du « merged beam » b) la source APPI installée sur la technique du piège à ions.

Comme le montre le spectre de masse a) de la Figure V-8, la source ECR forme l'ion précurseur C_{60}^+ ainsi que d'autres ions fragments. On peut estimer qu'une énergie interne d'au moins 100 eV est nécessaire pour produire un tel schéma de fragmentation. En revanche, la source APPI ne génère aucun fragment. Elle permet la formation de cations thermalisés pouvant ainsi être stockés dans le piège sans fragmentation.

Nous avons simulé théoriquement l'effet de l'énergie interne sur les sections efficaces en appliquant plusieurs étalements (smearing) gaussiens d'énergies croissantes sur les occupations électroniques avant de passer au calcul rt-TDDFT. Les résultats sont présentés à la figure Figure V-9.

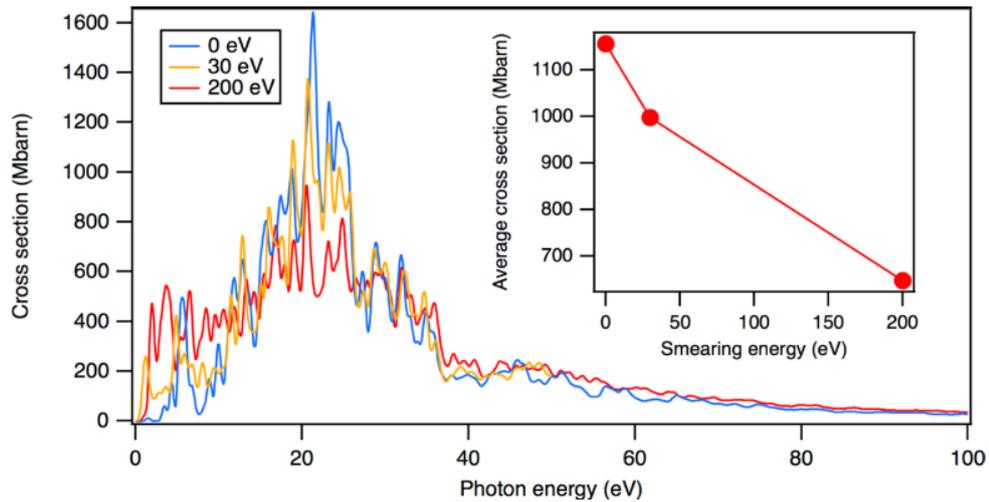


Figure V-9 : Spectre théorique de photoabsorption rt-TDDFT pour C_{60}^+ pour un étalement gaussien des occupations de 0, 30 à 200 eV. L'encart montre les sections efficaces de photoabsorption moyennées dans la gamme 20-24 eV en fonction de l'énergie interne.

Comme le montre les résultats Figure V-9, lorsque l'énergie interne augmente, alors la valeur de la section efficace diminue autour de 22 eV et augmente à basse énergie. En effet à 22 eV, valeur où l'amplitude de la section efficace est supposée maximum, on peut voir que celle-ci diminue d'autant plus que l'énergie interne appliquée augmente. Nous pensons que la formation d'états excités suffisamment stables pour survivre jusqu'à la zone d'interaction est à l'origine des faibles sections efficaces observées par « merged beams ». La présence d'ions dans un état électronique excité diminue la quantité d'électrons impliquée dans l'ionisation de la résonance plasmonique de surface située autour de 22 eV. La force d'oscillateur associée à cette bande est donc diminuée. La source ECR formant des ions excités est donc à l'origine des valeurs de sections efficaces absolues biaisées.

V. Conclusion

Deux techniques expérimentales, la technique du « merged beams » et du piège à ions, ont été utilisées pour réaliser des expériences de photoionisation du cation C_{60}^+ et plus particulièrement des mesures de sections efficaces absolues.

Les résultats obtenus avec la technique du « merged beams » présentent un désaccord avec la théorie, à la différence des résultats obtenus avec le piège à ions. Cette différence provient vraisemblablement de la source d'ionisation utilisée. En effet, la source ECR entraîne la formation d'ions précurseurs possédant une énergie interne élevée, et ainsi une fragmentation en source importante. En revanche, la source APPI permet d'ioniser près du seuil d'ionisation, les cations ainsi formés possèdent alors très peu d'énergie. Le stockage des ions dans le piège permet d'achever la thermalisation des espèces par un flux d'hélium. Les résultats expérimentaux obtenus par le piège à ions ont permis de comprendre l'origine de la divergence entre les résultats expérimentaux de la technique « merged beams » et la théorie.

Par ailleurs, nous avons mis au point une méthodologie pour convertir les rendements d'ions du piège à ions en sections efficaces absolues. Cette méthode peut être appliquée à l'étude d'autres processus photochimiques tels que la photodissociation ou le photodétachement. Dans le chapitre suivant, la technique du piège à ions va être utilisée pour identifier les différents processus photoinduits sur des composés perfluorés et mesurer leurs sections efficaces absolues associées.

Les résultats scientifiques obtenus sur le C_{60} ont fait l'objet d'une publication :

S. Douix, D. Duflot, D. Cubaynes, J-M Bizau, A. Giuliani, Photoionization of the Buckminsterfullerene Cation. *J Phys Chem Lett.* **2016**, 7-12.

Chapitre VI. Spectroscopie d'action des PFCs

I. Mesures de section efficaces absolues

I.1. Importance mesures sections absolues en chimie atmosphérique

La qualité de l'air est un enjeu de santé publique. L'émission de polluants et leur évolution dans l'atmosphère sont surveillées afin d'améliorer la qualité de l'air. Ainsi la compréhension des mécanismes de dégradation permettent d'établir les processus de pertes atmosphériques dominants et leurs impacts environnementaux. La détermination des sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques de photolyse dans la région des longueurs d'onde UV/visible permettent d'établir le processus de perte par photolyse. Pour cela, il est nécessaire d'avoir accès aux sections efficaces d'absorption en fonction de la longue d'onde. Elles permettent également de remonter aux durées de vie des polluants atmosphériques et ainsi d'évaluer leur potentiel de réchauffement global (PRG)¹⁵⁴.

I.2. Besoin pour composés PFCs

À ce jour, il existe peu d'informations concernant les voies de photodissociation des perfluorcarbones, et plus particulièrement dans notre cas le PFOA et le PFOS. De plus, la section efficace de photolyse de ces composés est toujours inconnue. Or en raison de leur faible réactivité avec les radicaux atmosphériques, la photolyse pourrait être une voie de dégradation importante pour ces composés. Ainsi, des expériences de photoactivation ont été réalisées à l'aide de la technique du piège à ions couplée avec la ligne de lumière DESIRS, afin de déterminer les spectres d'actions des composés d'intérêt et ainsi remonter aux sections efficaces absolues. Les résultats obtenus pour le PFOA et le PFOS vont maintenant être présentés.

II. Le PFOA

II.1. L'anion PFOA

À pH physiologique, le PFOA existe sous la forme d'un anion¹⁵⁵. Dans l'eau, l'acide libre devrait se dissocier complètement, et former un carboxylate anionique. Ainsi en électrospray, le PFOA s'ionise facilement en mode négatif pour donner des ions monochargés. On va étudier la spectroscopie d'action de cette espèce ionique isolée en phase gazeuse.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Mise en solution

L'acide perfluorooctanoïque ($C_7F_{15}COOH$, PFOA, 98%) a été acheté auprès des laboratoires Wellington et utilisé sans autre purification. Des solutions à 10 mM ont été préparées dans un mélange 70 (80/20 de méthanol/acétonitrile) / 30 (eau) (v/v) avec un tampon d'acétate d'ammonium 10 mM.

II.2.2. Spectrophotométrie

Les mesures d'absorption UV d'une solution aqueuse en PFOA (50 mg.L^{-1}) ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Analytik Jena 210, de 210 à 280 nm avec une cellule de 1 cm.

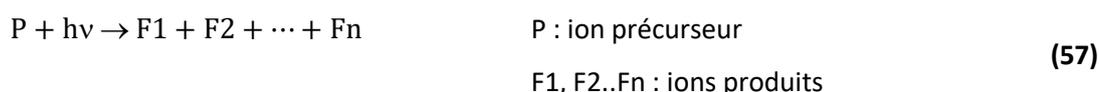
II.2.3. Spectroscopie d'ions

Les expériences de spectroscopie VUV ont été réalisées à l'aide de la technique piège à ions couplée à la ligne de lumière DESIRS. La solution de PFOA a été introduite à l'aide d'une source à électrospray en mode négatif à un débit de $5 \mu\text{L}/\text{min}$. Les ions précurseurs piégés ont ensuite été irradiés par des photons VUV, avec une durée d'activation de 5 000 ms. Un spectre de masse a été enregistré à chaque longueur d'onde donnée.

II.2.4. Mesures sections efficaces absolues

Différentes voies de photodissociation ont été identifiées. Les rendements d'ions calculés ont été convertis en sections efficaces absolues de photodissociation selon la méthodologie expliquée dans le Chapitre V.

Plusieurs voies de photofragmentation peuvent être observées soit :



En considérant l'ensemble des voies de relaxation possible, on peut exprimer la quantité d'ion précurseurs à $t=0$ comme la somme du nombre d'ions précurseurs à $t=t$ plus l'ensemble des différents ions produits à $t=t$ (58):

$$P_0 = P_t + \sum_i^N F_n \quad \begin{array}{l} P_0: \text{nombre d'ions précurseurs à } t=0 \\ P_t: \text{nombre d'ions précurseurs à } t=t \\ F_n : \text{nombre d'ions produits à } t=t \end{array} \quad (58)$$

On obtient alors la section individuelle de chaque fragment comme ceci (59) :

$$\sigma = \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln \left(\frac{P_t + \sum F_n}{P_t} \right) \quad (59)$$

Ainsi, les sections efficaces individuelles sont obtenues en traçant l'intensité du fragment corrigée par la densité de flux de photons et la durée d'irradiation en fonction de la longueur d'onde (60) :

$$\sigma = \frac{1}{t \cdot \Phi} \ln \left(\frac{I_{\text{fragment}} + I_{\text{parent}}}{I_{\text{fragment}}} \right) \quad (60)$$

I_{parent} : Intensité de l'ion parent
 I_{fragment} : Intensité de l'espèce formée par photodissociation

Et on peut donc exprimer la section efficace absolue comme la contribution de l'ensemble des sections efficaces des différents fragments (61) :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_i^n \sigma_i \quad (61)$$

σ_{tot} : Section efficace totale
 σ_i : Section efficace individuelle

II.2.5. Calculs théoriques

Des calculs d'optimisation géométrique, de fréquence et d'énergie ponctuelle ont été effectués en utilisant le package GAUSSIAN 09, et les fonctionnelles de Truhlar de type M06-2X¹⁵⁶ corrélées aux bases de Dunning de type aug-cc-pVDZ¹⁵⁷. Le spectre de photoabsorption a été obtenu par calcul de type TDDFT en utilisant la fonctionnelle M06-2X. Afin de mieux décrire les états de Rydberg, les bases ont été étendues avec des orbitales diffuses 5s5p2d au niveau du centre de la molécule. Les forces d'oscillateur ont été également obtenues.

II.3. Résultats du PFOA

Les expériences de photoactivation de l'anion PFOA [M-H]⁻ en phase gazeuse dans la gamme 6 - 12 eV, ont permis d'identifier deux voies de désactivation : par photodétachement et par photofragmentation.

II.3.1. Photofragmentation

Par activation photonique de l'anion PFOA [M-H]⁻ différents fragments ont été identifiés. La Figure VI-1 représente le spectre de masse obtenu par irradiation des ions piégés avec une énergie de photon de 8 eV (155nm).

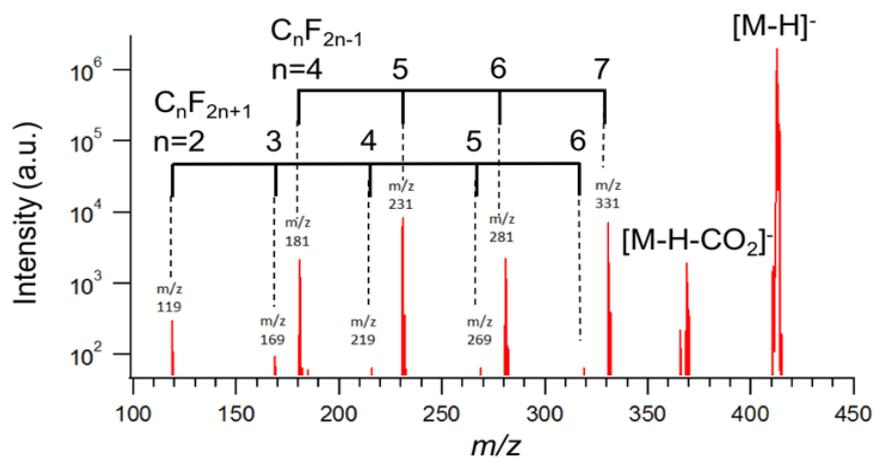


Figure VI-1 : Spectre de masse de l'ion [PFOA-H]⁻ après activation à 8 eV (155 nm)

Deux sortes de fragments sont observées. Les fragments les plus intenses sont m/z 331, 281, 231 et 181, et correspondent à la formule $C_n F_{2n-1}$ ($n = 4 - 7$). Une deuxième série, moins abondante est observée. Elle comprend les ions m/z 269, 219, 169 et 119 avec la formule $C_n F_{2n+1}$ ($n = 2 - 5$). Les ions de formule $C_n F_{2n+1}$ ont déjà été observés dans la littérature avec les conditions classiques de dissociation par MS/MS (CID)¹⁵⁸. En revanche, c'est la première fois que la série $C_n F_{2n-1}$ est rapportée. L'ion $[M-H-CO_2]^-$ à m/z 369 ne présente aucune dépendance en fonction de l'énergie de photon et est même présent sans activation photonique. Il s'agit donc d'un fragment de nature thermique qui ne sera pas discuté par la suite. Cette observation est en désaccord avec un rapport¹⁵⁹ selon lequel la photodégradation du PFOA se déroulerait par un processus de décarboxylation photochimique à 185 nm (6.7 eV).

Des expériences par activation EDD ont également été réalisées, et comparées aux résultats obtenus par photoactivation avec le rayonnement synchrotron. La dissociation induite par détachement d'électron fait intervenir une réaction de type ion-électron, alors que la photoactivation consiste en l'irradiation d'un ion par des photons UV. Les résultats sont présentés Figure VI-2, et ont nécessité l'accumulation de 500 scans. L'activation EDD mène à la formation des deux séries d'ions identiques à celles obtenues par photoactivation à l'exception de deux ions m/z 269 et m/z 181. D'autres ions non identifiés ont également été repérés. Les intensités des fragments sont différentes selon la voie d'activation utilisées. La formation de la série des ions cyclique témoigne du fait que les processus de fragmentation de ces deux méthodes d'activation sont proches à la différence de l'activation par impact électronique¹⁵⁸.

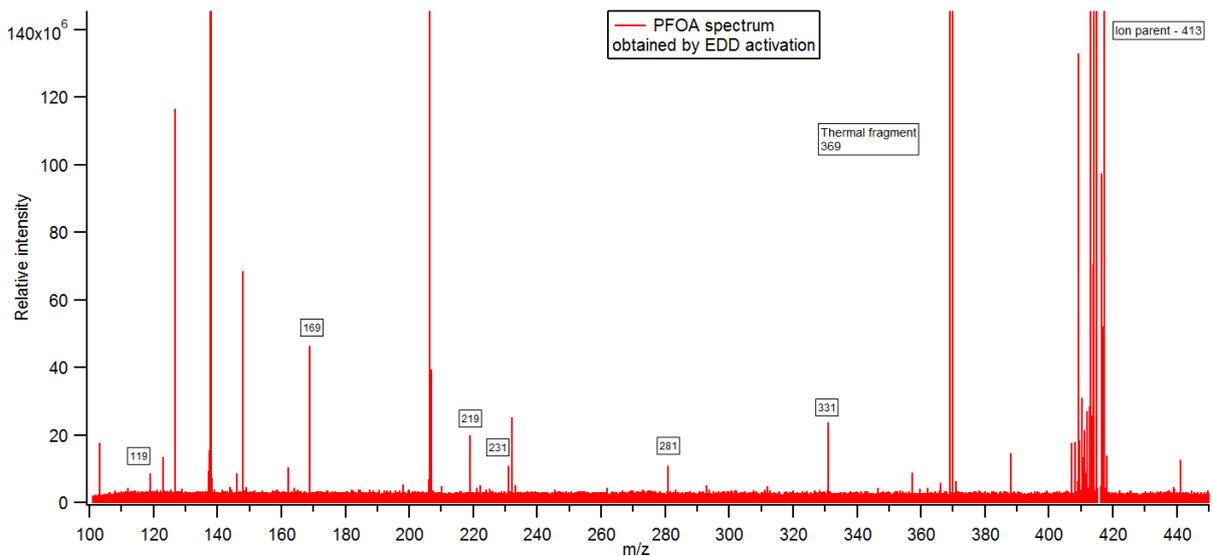


Figure VI-2 : Spectre du PFOA obtenu par activation EDD (Accumulation de 500 scans).

Les sections efficaces absolues de ces deux séries d'ions fragments ont été mesurées dans la gamme 6 - 12 eV.

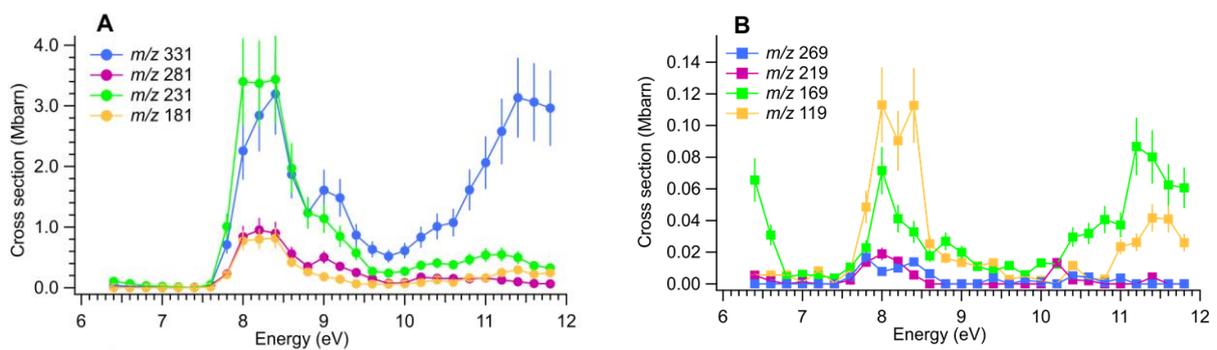


Figure VI-3 : Sections efficaces absolues de photodissociation des fragments issus de la série des a) C_nF_{2n-1} et b) C_nF_{2n+1} .

L'énergie d'apparition des ions issus de la série des C_nF_{2n-1} est observée vers 7.6 eV. Une bande intense est centrée autour de 8.2 eV, puis diminue de façon monotone sur la la gamme d'énergie de photon. L'ion C_7F_{13} (m/z 331) présente un comportement spectral spécifique. A partir de 10 eV, sa section efficace augmente et présente une large bande d'absorption.

L'énergie d'apparition des ions issus de la série des C_nF_{2n+1} se situe autour de la même valeur que la série des C_nF_{2n-1} . L'intensité des sections efficaces des ions issus de la série des C_nF_{2n-1} est largement inférieure à celle observée pour la série des C_nF_{2n+1} . A basse énergie, 6.4 eV, l'ion m/z 169 (avec n = 3)

présente une section efficace non nulle à la différence des autres ions fragments. Le spectre total de photodissociation, obtenu en sommant l'ensemble des sections efficaces des fragments, est présenté Figure VI-4. Figure VI-4.

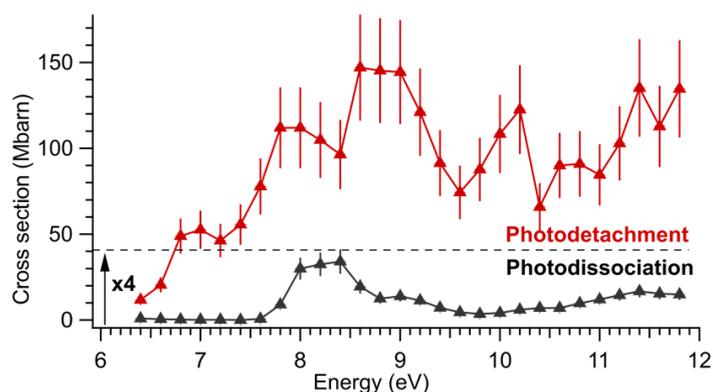


Figure VI-4 : Sections efficaces absolues de photodissociation totale et de photodétachement dans la gamme 6 à 12 eV. Par souci de clarté, la section efficace de photodissociation a été multipliée par un facteur 4.

Les structures linéaires ou cycliques des deux séries d'ion fragments identifiées sont résumées dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Formule développée et rapport m/z pour les deux séries d'ions fragment C_nF_{2n+1} et C_nF_{2n-1}

m/z 413	m/z 369	m/z 331	m/z 281	m/z 269	m/z 231	m/z 219	m/z 181	m/z 169	m/z 119
$C_8HF_{15}O_2$ [M-H] ⁻	C_7F_{15} [M-H-CO ₂]	$C_7F_{13}^-$	$C_6F_{11}^-$	$C_5F_{11}^-$	$C_5F_9^-$	$C_4F_9^-$	$C_4F_7^-$	$C_3F_7^-$	$C_2F_5^-$

Dans la littérature, un mécanisme de fragmentation amenant à la formation des ions de la série des C_nF_{2n+1} a déjà été proposé¹⁵⁸. Les fragments de la série des C_nF_{2n+1} présentent une forme linéaire (Tableau VI-1). La fragmentation des perfluorocarboxylates est initiée par la perte de CO₂, puis formation de carbanions perfluoroalkyles $C_nF_{2n+1}^-$. La présence de ces carbanions aliphatiques peut

s'expliquer par une stabilisation de la charge négative le long de la chaîne perfluorée. Arsenault et al.¹⁵⁸, a montré que la formation du carbanion est suivi par la migration de la charge négative le long de la chaîne perfluorée, suivit par la migration de l'atome de fluor.

En ce qui concerne les fragments de la série des C_nF_{2n-1} , une structure linéaire ou cyclique est géométriquement possible et sont présentées Figure VI-5. Ainsi des calculs théoriques de type TDDFT au niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ ont été réalisés. Pour chaque fragment, les structures cycliques et linéaires les plus stables sont présentées et leurs énergies relatives E_{rel} sont données en prenant en compte la correction du zero-point-energy (ZPE) (Tableau VI-2). Cette énergie ZPE résulte de la vibration de système moléculaire à 0K et calculé en tant que somme des contributions de tous les modes de vibration du système. Les calculs suggèrent que les ions avec une géométrie cyclique apparaissent plus stables que les structures linéaires.

Tableau VI-2 : Energie électronique et ZPE obtenus par théorie au niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ des fragments C_nF_{2n-1} obtenus par photodissociation de l'ion [PFOA-H].

Fragments	E_{el} (H)	ZPE (H)	$\Delta E_{cycl-linéaire}$ (eV) ^a
F331 _{cyc} ⁻	-1564.43824	0.0806642	0.0
F331 _{lin} ⁻	-1564.400717	0.0780611	0.95
F281 _{cyc} ⁻	-1326.707536	0.0679985	0.0
F281 _{lin} ⁻	-1326.652357	0.065619	1.44
F231 _{cyc} ⁻	-1088.95202	0.0550282	0.0
F231 _{lin} ⁻	-1088.903143	0.0529504	1.27
F181 _{cyc} ⁻	-851.1722846	0.0413797	0.0
F181 _{lin} ⁻	-851.1488474	0.0404362	0.61

$$^a \Delta E_{cycl-linéaire} (eV) = (E_{el} + ZPE)_{lin} - (E_{el} + ZPE)_{cycl}$$

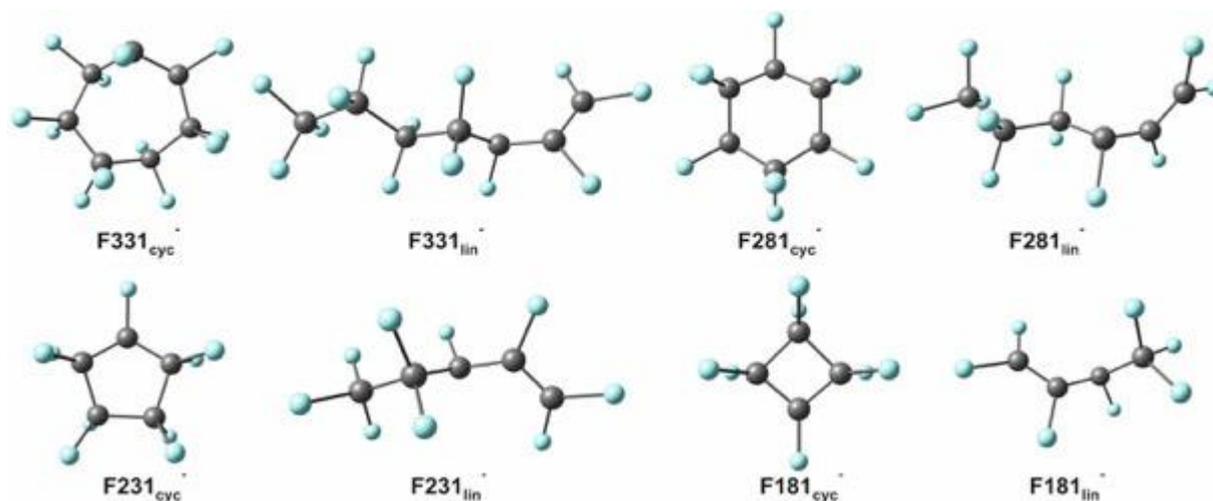


Figure VI-5 : Structures cycliques et linéaires les plus stables des fragments C_nF_{2n-1}

II.3.2. Photodétachement

Parallèlement au processus de photodissociation, un mécanisme de photodétachement après irradiation de l'anion $[PFOA-H]^-$ peut également avoir lieu. La contribution relative de ces deux mécanismes peut être évaluée bien que le mécanisme de photodétachement produise une espèce neutre qui est par essence non détectable par notre dispositif expérimental. Dans ce cas, la contribution de photodétachement peut être déterminée par la mesure de la déplétion de l'ion précurseur. Pour cela, à chaque énergie de photon, deux spectres de masse sont enregistrés : l'un en irradiant l'ion précurseur et l'autre sans irradiation. Ainsi, le rapport d'intensité de l'ion précurseur $[PFOA-H]^-$ avec et sans photon donne accès à la section efficace de photodétachement (Figure VI-4). Le processus de photodétachement démarre à une énergie plus basse (inférieure à 6.4 eV) que celle de la photodissociation.

La comparaison des sections efficaces de photodissociation et de photodétachement montre que le processus de photodétachement domine largement, section de photodétachement environ 30 fois plus importante (Figure VI-4). Une telle différence de magnitude entre les processus de photodissociation et de photodétachement dans la gamme VUV a déjà été rapportée pour les oligosaccharides¹⁶⁰. La combinaison des sections efficaces de photodissociation et de photodétachement permet d'accéder au spectre de pseudo-absorption de l'anion PFOA en phase gazeuse (Figure VI-6).

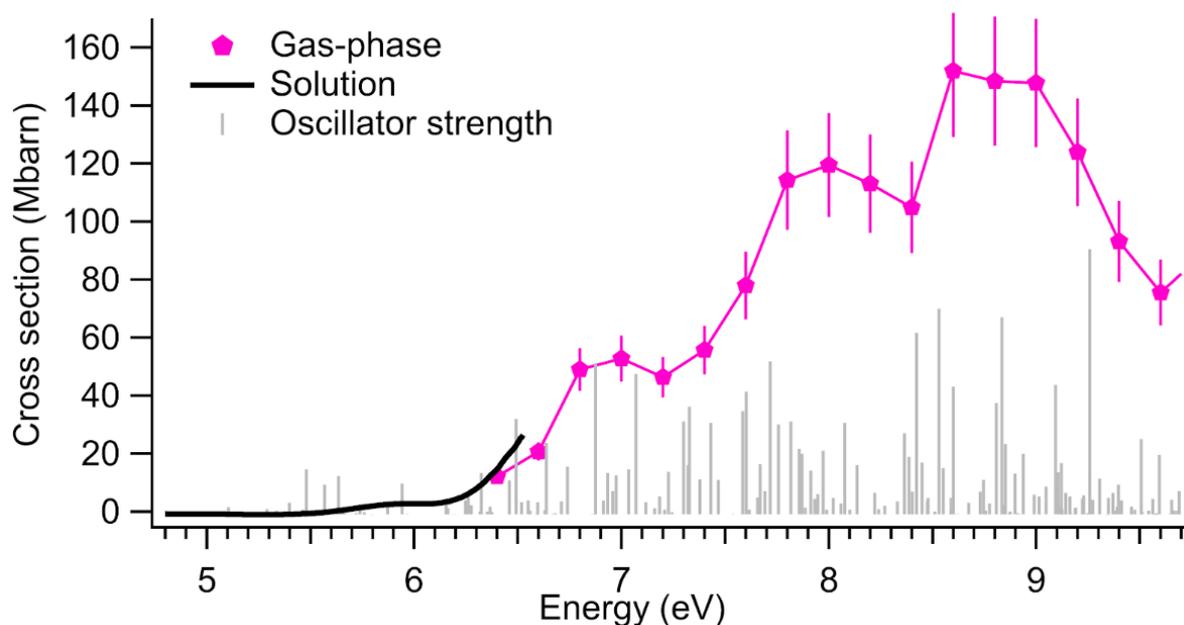


Figure VI-6 : Comparaison du spectre de pseudo-absorption des ions en phase gazeuse (courbe rose) et du spectre de photoabsorption en phase liquide (courbe noire). Les forces d'oscillateur obtenus par calculs TDDFT M06-2X sont représentées en grises.

Des mesures de photoabsorption en phase liquide ont également été réalisées, et comparées avec le spectre de pseudo-absorption en phase gaz. Les résultats obtenus en phase gaz et phase liquide sont en accord dans la zone de recouvrement. Les mesures en phase liquide présentent un début d'absorption autour de 5.5 eV (225 nm), valeur cohérente avec les mesures réalisées en solution par Hori et al.¹⁵⁹ et Chen et al.¹⁶¹.

Afin d'identifier la nature des transitions concernées, des calculs théoriques TDDFT au niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ ont été effectués. Les résultats théoriques sont présentés sous la forme de bâtonnets gris (Figure VI-6). Afin de mieux comprendre la nature des transitions impliquées, une analyse type NTO (Natural Transition Orbitale)¹⁶² a été réalisée pour les transitions les plus intenses. Les orbitales de transitions naturelles permettent de faciliter l'identification de la nature des transitions électroniques calculées par TDDFT et mieux définir l'agencement du nuage électronique. Sur la Figure VI-7, les transitions sélectionnées sont identifiées. Les NTO pour les transitions sélectionnées est représentée Figure VI-8.

En effet, il peut arriver qu'une transition électronique calculée en TDDFT soit décrite par plusieurs monoexcitations avec des contributions similaires, rendant difficile la détermination de la nature des transitions. Ainsi, Richard L. Martin a proposé de remplacer les orbitales de Kohn-Sham par un nouveau jeu d'orbitales afin de construire les configurations excitées permettant de construire la densité électronique des états excités : les NTO ou Natural Transition Orbitale¹⁶². L'objectif est de diminuer le

nombre de configurations excitées associées à chaque état excité en maximisant la contribution de certaines monoexcitations.

L'objet mathématique réduisant la composition d'une transition électronique donnée est la matrice densité de transition à une particule. Ainsi, des couples de NTO occupées-virtuelles sont obtenues avec pour chacun des couples, une contribution λ associée. Le nombre réduit de couples permet ainsi de mieux identifier la nature des transitions électroniques et de mieux définir la répartition de la densité électronique associée, et de mieux définir la localisation du trou et de la particule.

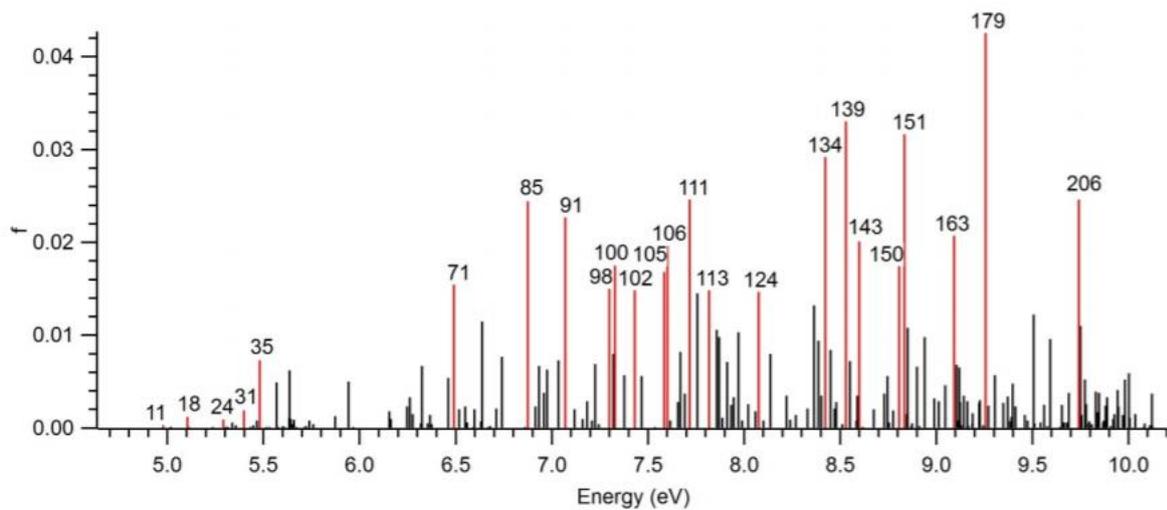
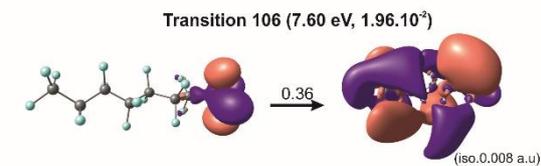
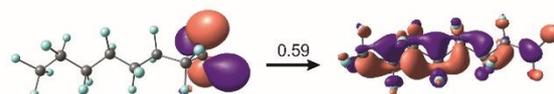
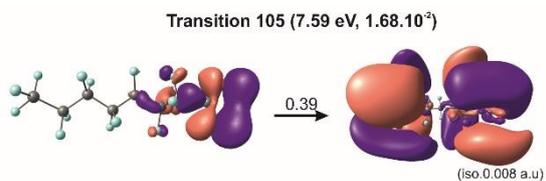
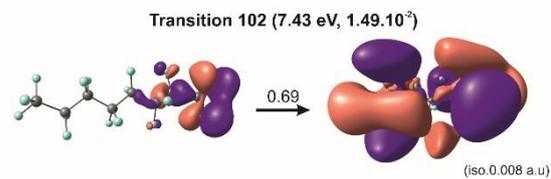
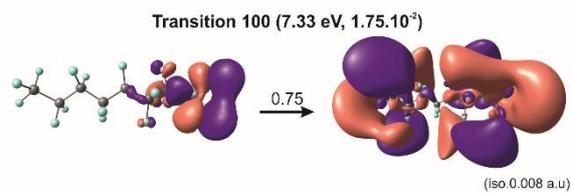
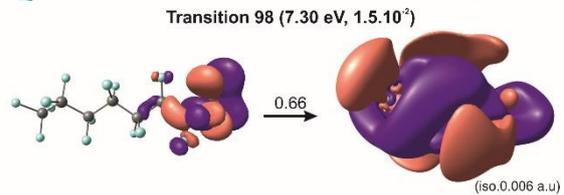
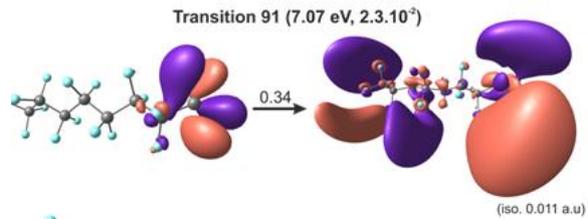
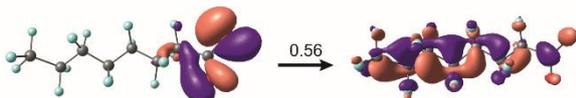
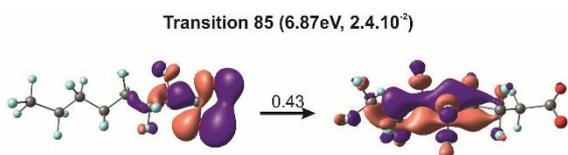
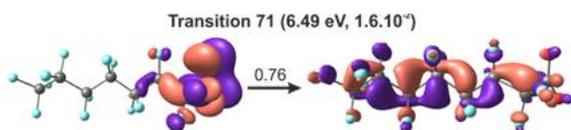
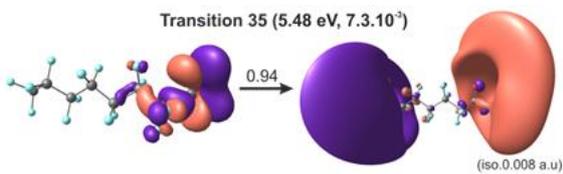
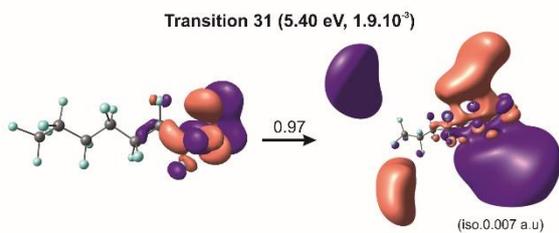
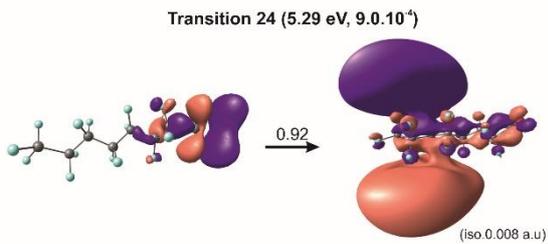
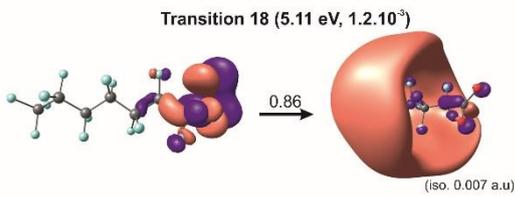
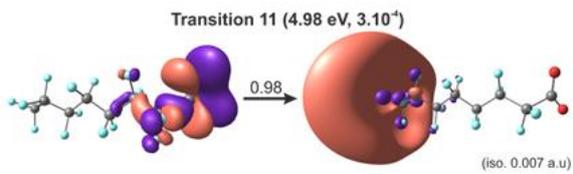


Figure VI-7 : Spectre UV/visible obtenu par calculs TDDFT. Chaque trait représente une excitation électronique, avec le numéro de la transition indiqué au-dessus.



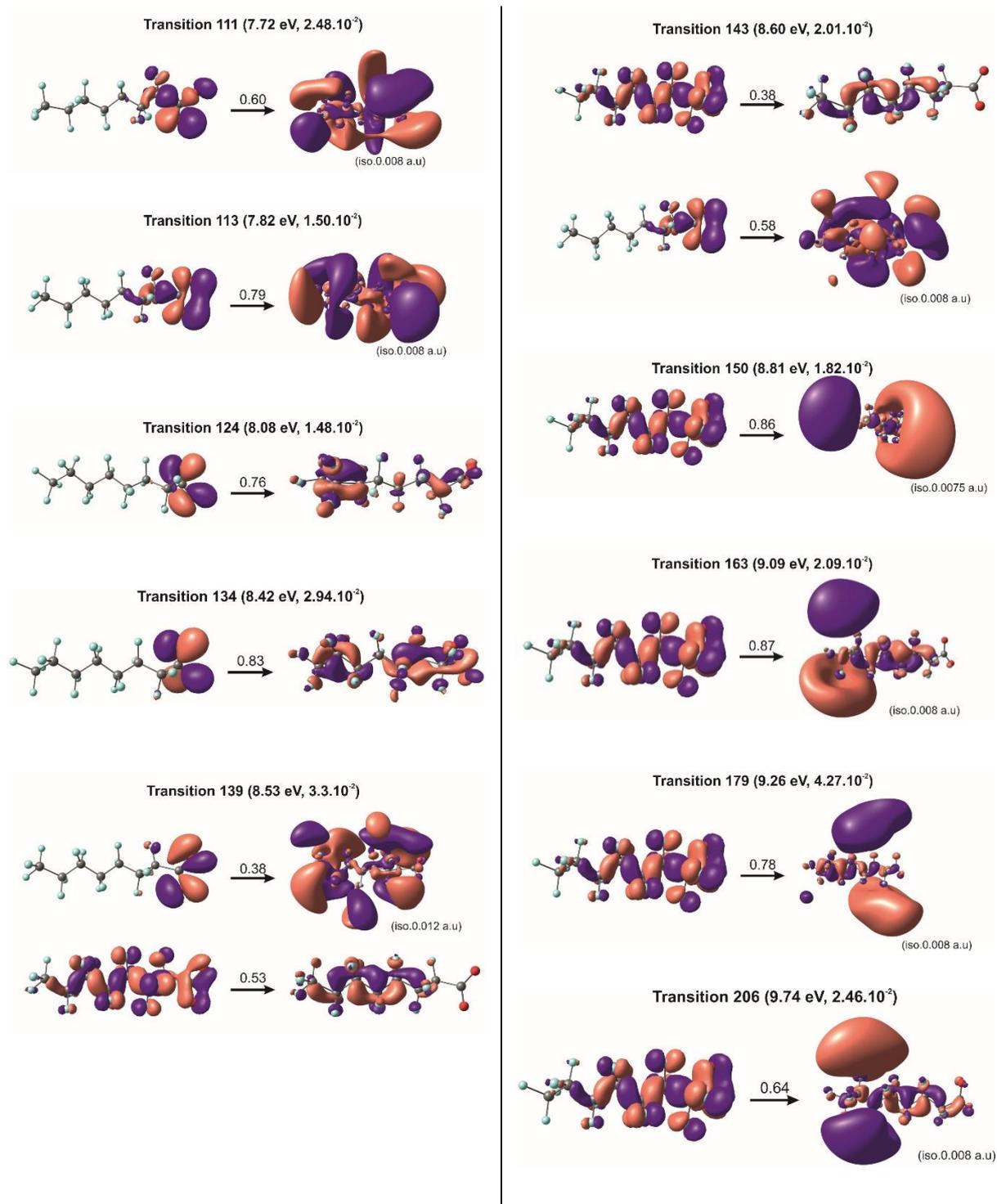


Figure VI-8 : NTO de transitions caractéristiques. Les numéros des transitions sont issus du spectre TDDFT. L'énergie d'excitation (eV) et les forces d'oscillateurs sont indiquées entre parenthèses.

Jusqu'à 6.6 eV, la plupart des états excités présentent un caractère d'états de Rydberg, avec des orbitales très diffuses. La transition 11 à 4.98 eV, ainsi que la transition 35 à 5.48 eV sont très représentatives de ces états de Rydberg avec la formation de larges orbitales très diffuses. La première semble être une orbitale de type s (sphérique) et la deuxième de type p (lobes perpendiculaires à l'axe).

Puis à partir de la transition 71 à 6.49 eV, les états excités présentent un caractère de valence ou mixte de Rydberg/valence comme avec la transition 91. La présence d'états de Rydberg explique l'importance du processus de photodétachement à basse énergie (inférieure à 7.5 eV). Le photodétachement se déroule selon un mécanisme en deux étapes comme proposé par Antoine et al.¹²² Le processus de photoabsorption produit un état localisé excité (LE) à partir duquel un électron peut se détacher si l'énergie de cet état est supérieure à la somme de l'énergie de liaison électronique (binding energy BE) et de la barrière coulombienne répulsive (RCB). L'énergie de détachement adiabatique (ADE) de l'anion méthylcarboxylate a été rapportée à 3.25 eV par Wang et al.¹⁶². Bien que le processus de perfluoruration de la chaîne carbonée puisse affecter cette valeur, il est tout de même peu probable que la valeur de l'ADE pour l'anion PFOA soit différente de plusieurs eV. Ainsi les états de Rydberg identifiés se situent au-dessus du seuil de détachement et peuvent subir un mécanisme de photodétachement. Au-dessus d'une énergie de 7.5 eV, la section efficace de photodissociation augmente largement (Figure VI-4). L'analyse NTO montre qu'à partir de 6.5 eV, les transitions avec une force d'oscillateur élevée et un début de caractère de valence apparaissent, telle que la transition 71 (Figure VI-8).

Concernant la transition 71, les orbitales non occupées sont délocalisées sur toute la chaîne carbonée et possèdent un caractère de type anti-liant le long des liaisons de type $C_{\alpha} - C_{\text{carbonyl}}$ ainsi que les liaisons de types C-F. Ces résultats sont en accord avec l'observation de l'augmentation du rendement de fragmentation à plus haute énergie de photon. De plus, la nature délocalisée des orbitales non occupées ne favorisent pas la rupture d'une liaison en particulier. Cette observation est en accord avec les valeurs des sections efficaces de photodissociation des différents fragments pour lesquelles le mécanisme de fragmentation se produit sur l'ensemble de la liaison carbonée (Figure VI-3). Certaines transitions possédant un caractère mixte de Rydberg-valence, telles que la transition 91, peuvent contribuer à la fois au mécanisme de photodétachement et photodissociation.

En phase liquide, Chen et al.¹⁶¹ ont observé que l'irradiation du PFOA à 185 nm entraînait la dégradation de celui-ci en chaînes plus courtes ainsi que la défluorination¹⁵⁹ de la molécule. Le mécanisme proposé impliquerait tout d'abord la décarboxylation du PFOA pour former un intermédiaire $C_7F_{15}^{\bullet}$. Puis ce radical réagirait ensuite avec de l'eau pour produire $C_6F_{13}COOH$ et deux ions fluor. D'autres chaînes plus courtes sont générées en répétant ce processus. Récemment Liu et al.¹⁶³ ont corroboré cette première étape de décarboxylation du PFOA proposé par Chen et al.¹⁶¹. Cependant, les voies de défluorination proposées par Chen et al.¹⁶¹ n'ont pas été observées lors de nos expériences de photoactivation. De plus, dans notre cas, les intermédiaires C_nF_{2n+1} proposés dans la littérature sont directement observés dans nos résultats en tant que produits photochimiques sans impliquer de dégradation séquentielle. La série d'ions C_nF_{2n-1} est plus abondante que la série d'ions linéaires C_nF_{2n+1} . Ils représentent les

photofragments les plus abondants produits par irradiation VUV en phase gazeuse de l'anion PFOA (énergie supérieure à 7.5 eV, 165.3 nm). De plus, ils se sont révélés très stables. Bera et al.¹⁶⁴ ont que ces composés possèdent une absorption infrarouge considérable dans la fenêtre atmosphérique (≈ 800 à ≈ 1200 cm^{-1}), et donc un potentiel de réchauffement global élevé.

II.4. Conclusion partielle

Dans cette première partie, les résultats sur la photochimie UV-VUV de l'anion PFOA obtenus en phase gazeuse par spectroscopie d'action sont décrits. Deux voies de relaxation principales ont été identifiées, à savoir le mécanisme de photodissociation et de photodétachement. Les sections efficaces absolues pour l'ensemble des processus individuels ont été mesurées. La voie de relaxation par photodétachement domine les autres. Le seuil d'apparition du photodétachement est observé à plus basse énergie que le seuil de photodissociation le plus bas. Cette observation étonnante à première vue s'explique grâce à une analyse NTO. En effet, il est possible d'établir que les états excités de faible énergie peuvent être décrits comme des états de Rydberg expliquant un mécanisme de photodétachement important et une faible photodissociation dans cette gamme d'énergie. En revanche, l'analyse NTO indique qu'à plus haute énergie, ce sont les états de valence excités qui sont peuplés, justifiant ainsi le commencement du mécanisme de photodissociation. De plus, une nouvelle voie de photodissociation par formation d'anions cyclique qui n'avaient jusqu'à présent jamais été décrits est introduite. L'anion PFOA se photodissocie principalement en ions fragments du type fragments présentant une structure stable et cyclique. Ces fragments $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ possèdent à leur tour un PRG important, et ont donc un impact environnemental.

Les résultats scientifiques obtenus sur le PFOA ont fait l'objet d'une publication :

S. Douix, H. Dossmann, E. Nicol, D. Duflot & A. Giuliani, Spectroscopy and photodissociation of the perfluorooctanoic acid (PFOA) anion. doi.org/10.1002/chem.201801997

III. Le PFOS

III.1. L'anion PFOS

Le PFOS sous sa forme anionique associée à un cation est la forme la plus répandue dans l'environnement¹⁶⁸. Nos expériences de spectroscopie UV et VUV ont été réalisées sur la forme déprotonée du PFOS [M-H]⁻ que l'on peut aisément produire par électrospray.

III.2. Matériel et méthodes

Les conditions expérimentales utilisées pour les expériences du PFOS sont similaires à celles utilisées pour le PFOA.

III.3. Résultats

Les expériences de photoactivation de l'anion PFOS [M-H]⁻ en phase gazeuse ont été menées dans la gamme 6 - 16 eV. Nous n'avons pas réussi à enregistrer un signal convenable de déplétion du parent comme nous avons pu le faire pour le PFOA (II.3.2). Ainsi, nous n'avons pas pu accéder aux sections efficaces de photodétachement du composé. Néanmoins, la photofragmentation s'est avérée abondante et nous avons pu obtenir les sections efficaces absolues de dissociation de façon identique au cas du PFOA.

III.3.1. Photofragmentation

Par activation photonique de l'anion PFOS [M-H]⁻, différents fragments ont été identifiés. Les Figure VI-9 et Figure VI-10 représentent les spectres de masse obtenus par irradiation des ions piégés avec une énergie de photon respectivement de 9 et 14.6 eV.

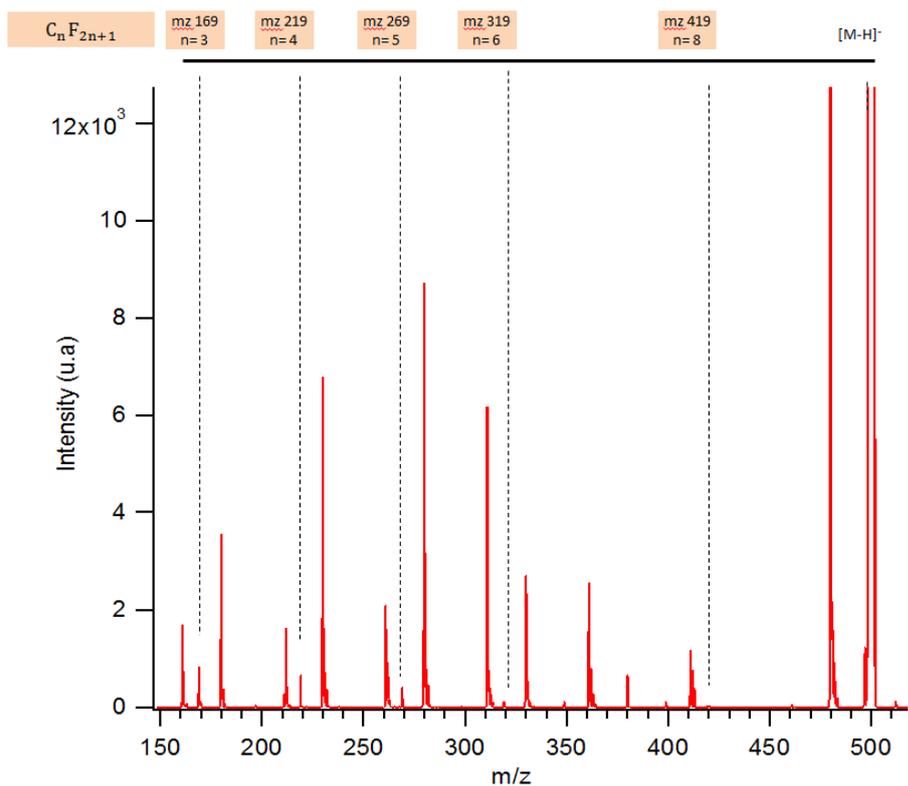


Figure VI-9 : Spectre de masse de l'ion $[PFOS-H]^-$ après activation à 9 eV (138 nm).

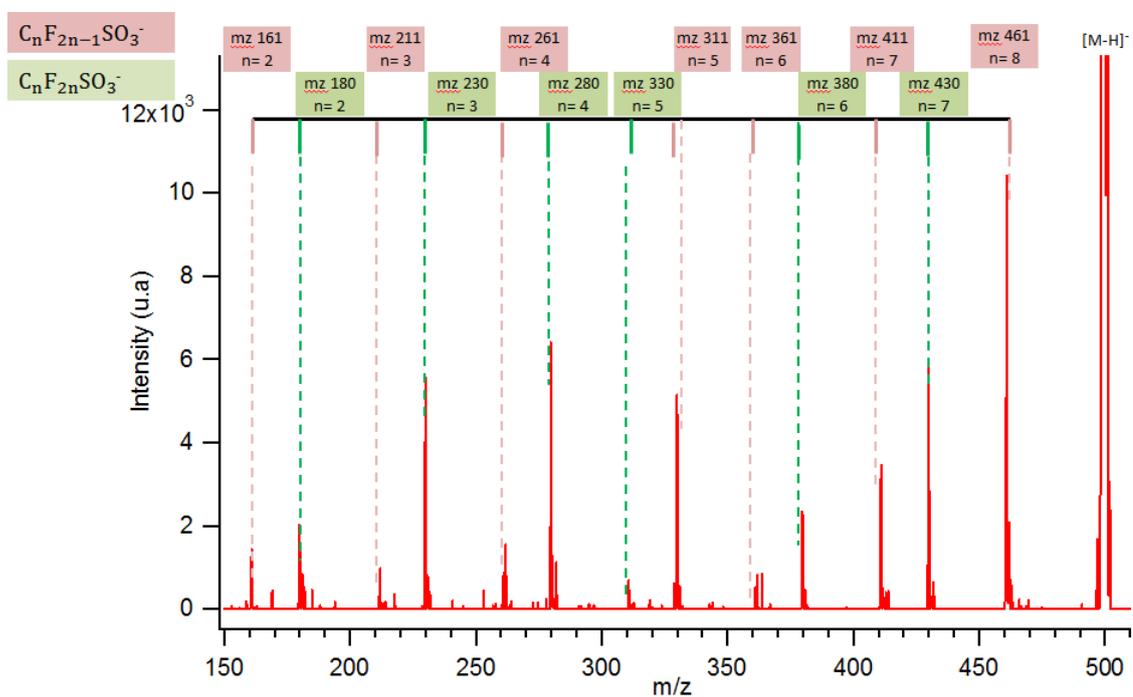


Figure VI-10 : Spectre de masse de l'ion $[PFOS-H]^-$ après activation à 14.6 eV (85 nm).

Trois séries de fragments ont été observées et sont reprises au (Tableau VI-3) :

Tableau VI-3 : Séries des ions formés à partir de l'anion PFOS

Série	m/z
C_nF_{2n+1}	169, 219, 269, 319, 369 et 419
$C_nF_{2n-1}SO_3^-$	161, 211, 261, 311, 361, 411 et 461
$C_nF_{2n}SO_3^-$	180, 230, 280, 330, 380, 430 et 480

L'observation de ces trois séries d'ions a déjà été rapportée dans la littérature par activation CID¹⁶⁵. Comme observé avec le PFOA après décarboxylation, le fragment formé après la perte de SO_3 , soit l'ion $[M-H-SO_3]^-$ à m/z 369 ne présente aucune dépendance en fonction de l'énergie de photon, et est même présent sans activation photonique. Il s'agit donc d'un fragment de nature thermique.

Afin de déterminer la structure des fragments des trois séries, des calculs théoriques de type TDDFT au niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ ont été réalisés. Pour chaque fragment, les structures cycliques et linéaires les plus stables sont présentées (Figure VI-11) et leurs énergies relatives E_{rel} sont données en prenant en compte la correction du zero point energy (ZPE).

Tableau VI-4 : Energie électronique et ZPE obtenus par théorie au niveau M06-2X / aug-cc-pVDZ des fragments obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H].

		E_{el} (H)	ZPE (H)	E_{rel} (eV)	
$C_nF_{2n-1}SO_3^-$	F461 _{cyc} ⁻	-2425.922613	0.1083309	1.01	+ F ₂
	F461 _{lin} ⁻	-2425.959337	0.1080149	0.00	
	F411 _{cyc} ⁻	-2188.231662	0.0976135	0.00	+ CF ₄
	F411 _{lin} ⁻	-2188.190524	0.0951156	1.05	
$C_nF_{2n}SO_3^-$	F480 _{cyc} ⁻	-2525.70396	0.1050741	1.34	+ F [•]
	F480 _{lin} ⁻	-2525.758601	0.1104016	0.00	
	F430 _{cyc} ⁻	-2288.03967	0.0961857	0.00	+ CF ₃ [•]
	F430 _{lin} ⁻	-2287.992245	0.0976768	1.33	
	F380 _{cyc} ⁻	-2050.283972	0.0845026	0.00	+ C ₂ F ₅ [•]
	F380 _{lin} ⁻	-2050.244181	0.0850346	1.10	
	F330 _{cyc} ⁻	-1812.545805	0.0723132	0.00	+ C ₃ F ₇ [•]
	F330 _{lin} ⁻	-1812.49617	0.0726612	1.36	
	F280 _{cyc} ⁻	-1574.790227	0.0583739	0.00	+ C ₄ F ₉ [•]
	F280 _{lin} ⁻	-1574.747745	0.0599637	1.20	
	F230 _{cyc} ⁻	-1337.044217	0.0457168	0.00	+ C ₅ F ₁₁ [•]
	F230 _{lin} ⁻	-1336.998733	0.04752	1.29	
	F180 _{cyc} ⁻	-1099.289237	0.0331215	0.00	+ C ₆ F ₁₃ [•]
	F180 _{lin} ⁻	-1099.250789	0.0349565	1.10	
C_nF_{2n+1}	F419 _{lin} ⁻	-2001.820296	0.0980639		+ SO ₃

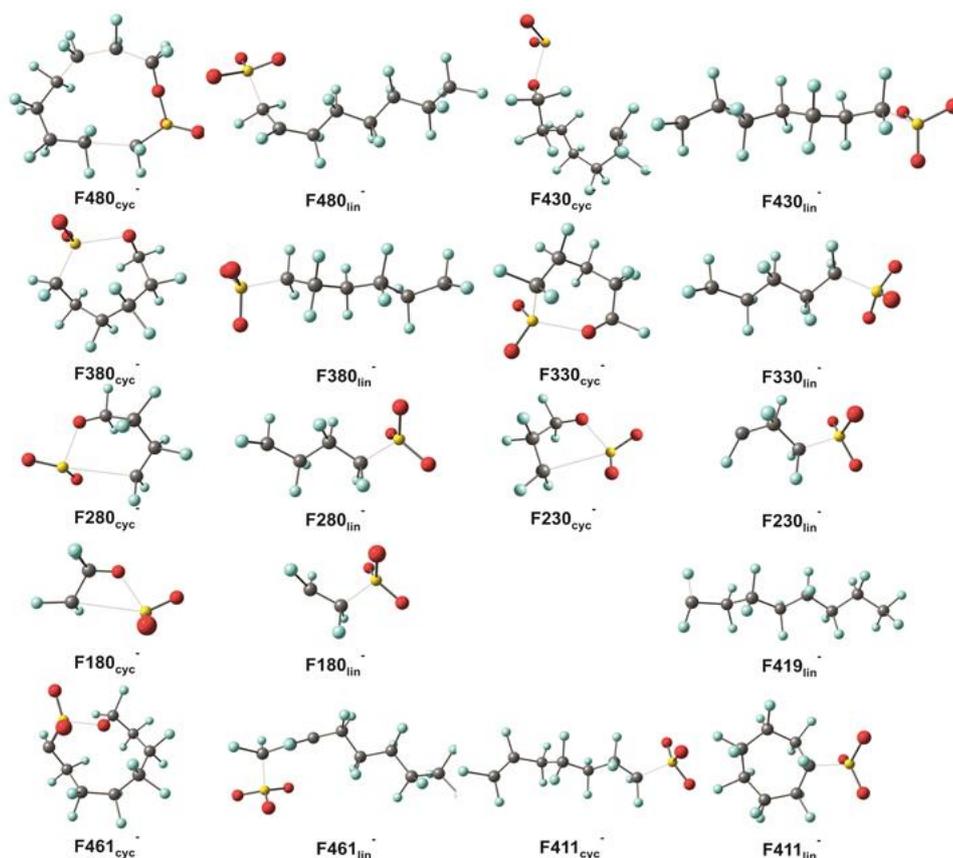


Figure VI-11 : Structures linéaires et cycliques des fragments les plus stables obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H]⁺.

Les fragments C_nF_{2n+1} sont identiques à ceux issus de la photodissociation du PFOA et les structures sont linéaires.

En ce qui concerne la série des $C_nF_{2n}SO_3$, une structure linéaire pour m/z 480, fragment issu de la perte de F_2 est privilégiée. En revanche pour les autres fragments, il semble qu'une structure repliée est privilégiée, résultat en accord avec la littérature¹⁶⁵. On peut remarquer que les distances entre l'atome de soufre et les autres atomes (carbone et oxygène) sont très grandes. De plus, on peut noter le transfert d'un atome d'hydrogène sur un carbone pour la formation des structures cycliques.

Enfin, pour la structure des $C_nF_{2n-1}SO_3$, une structure linéaire est privilégiée pour m/z 461, fragment issu de la perte de F. L'isomère le plus stable correspond à celui où la double liaison proche du groupement sulfonate, soit m/z 461₂ (Figure VI-12).

Tableau VI-5 : Energie électronique et ZPE obtenus par théorie au niveau M06-2X / aug-cc-pVDZ des différents isomères m/z 461 obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H]⁻.

	E _{el} (H)	ZPE (H)	E _{rel} (eV)
m/z 461cyc	-2425.92261	0.1083309	1.01
m/z 461_1	-2425.95246	0.1080863	0.19
m/z 461_2	-2425.95934	0.1080149	0.00
m/z 461_3	-2425.95176	0.1081518	0.21
m/z 461_4	-2425.95701	0.1081901	0.07
m/z 461_5	-2425.95447	0.1082517	0.14
m/z 461_6	-2425.95434	0.108051	0.14
m/z 461_7	-2425.93853	0.1077744	0.56

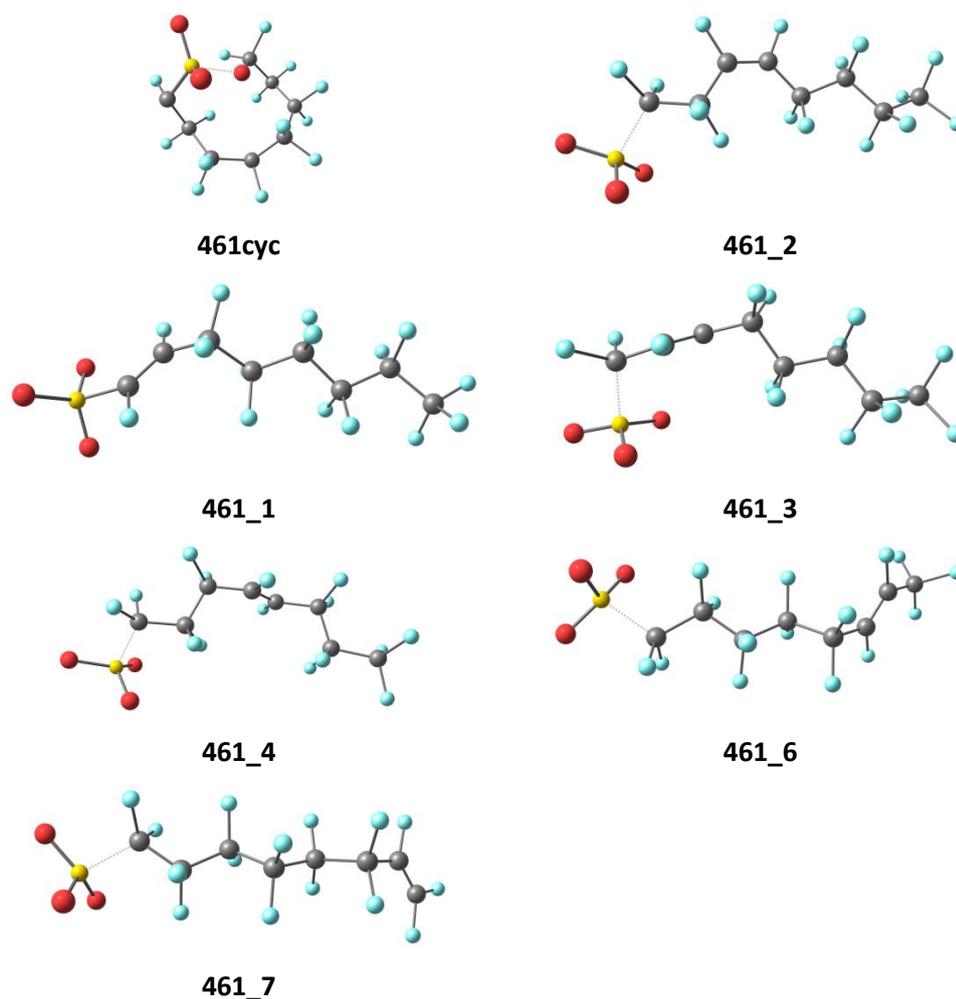


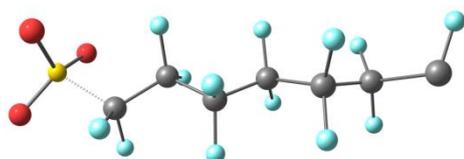
Figure VI-12 : Structures linéaires différents isomères m/z 461 obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H]⁻.

En revanche, pour le fragment m/z 411 une structure cyclique est préférée. Différentes formules cycliques sont géométriquement possible, en impliquant ou non le groupement sulfonate dans le cycle.

La formation d'un cycle avec les 7 atomes de carbones est celui qui demande le moins d'énergie m/z 411_8 (Figure VI-13).

Tableau VI-6 : Energie électronique et ZPE obtenus par théorie au niveau M06-2X / aug-cc-pVDZ des différents sutrcture pour m/z 411 obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H].

	E _{el} (H)	ZPE (H)	E _{rel} (eV)
m/z 411_1	-2188.10629	0.0927733	3.28
m/z 411_2	-2188.19052	0.0951156	1.05
m/z 411_3	-2188.16485	0.095258	1.75
m/z 411_4	-2188.12776	0.0931609	2.70
m/z 411_5	-2188.03856	0.0910986	5.08
m/z 411_6	-2188.07141	0.0913548	4.19
m/z 411_7	-2188.07646	0.0925806	4.08
m/z 411_8	-2188.23166	0.0976135	0.00
m/z 411_9	-2188.14074	0.095371	2.41
m/z 411_10	-2188.19147	0.0959705	1.05



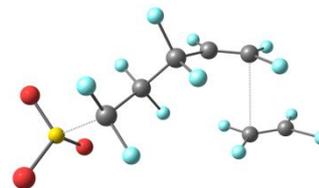
411_1



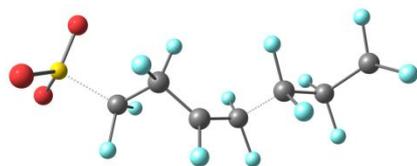
411_2



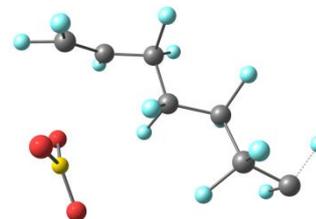
411_3



411_4



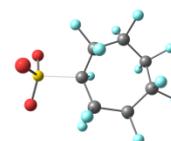
411_5



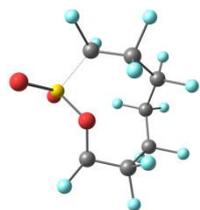
411_6



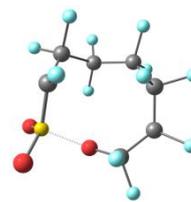
411_7



411_8



411_9



411_10

Figure VI-13 : Structures linéaires et cycliques pour le fragment m/z 411 obtenu par photodissociation de l'ion [PFOS-H].

Les sections efficaces absolues de ces séries d'ions fragments ont été mesurées dans la gamme 6 -16 eV.

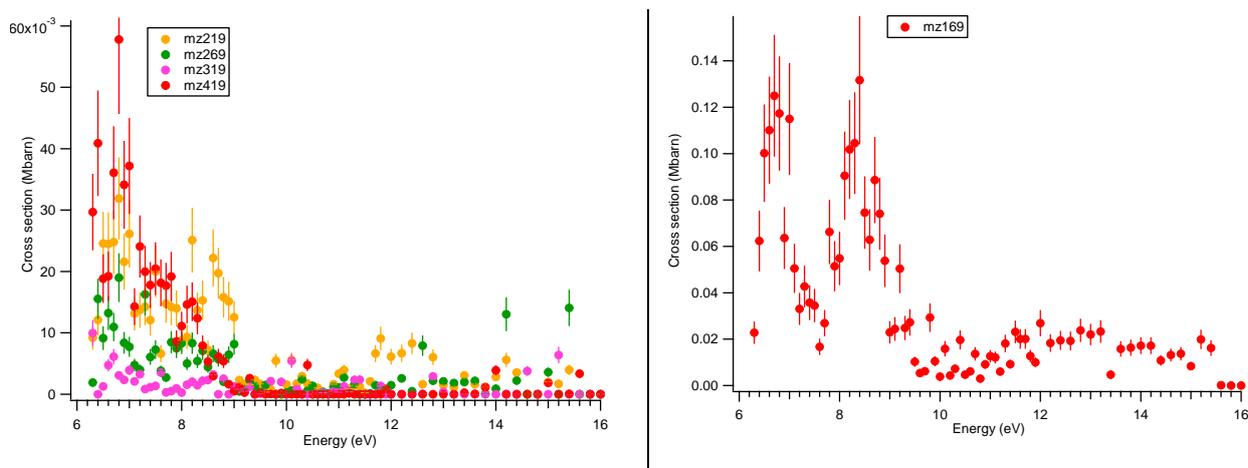


Figure VI-14 : Sections efficaces absolues de photodissociation des fragments issus de la série des C_nF_{2n+1} .

L'énergie d'apparition des ions issus de la série des C_nF_{2n+1} se situe en-dessous de 6 eV. Les fragments présentent une bande d'absorption qui débute autour de 6 eV, et diminue ensuite jusqu'à 9 eV.

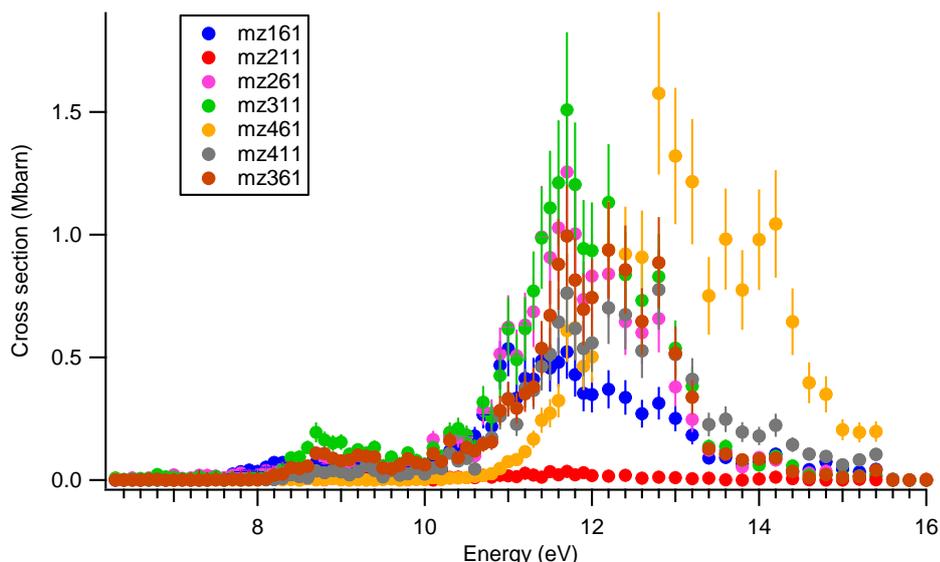


Figure VI-15 : Sections efficaces absolues de photodissociation des fragments issus de la série des $C_nF_{2n-1}SO_3^-$.

L'ensemble des ions de la série des $C_nF_{2n-1}SO_3^-$ présentent une abondance et un comportement similaire. Une première bande d'absorption assez faible débute autour de 8.5 eV. Puis à partir de 10 eV, une large bande d'absorption démarre jusqu'à 14 eV. La bande d'absorption de l'ion m/z 461 est un peu décalée vers les hautes énergies : elle débute après 8.5 eV et s'étend jusqu'à environ 15 eV.

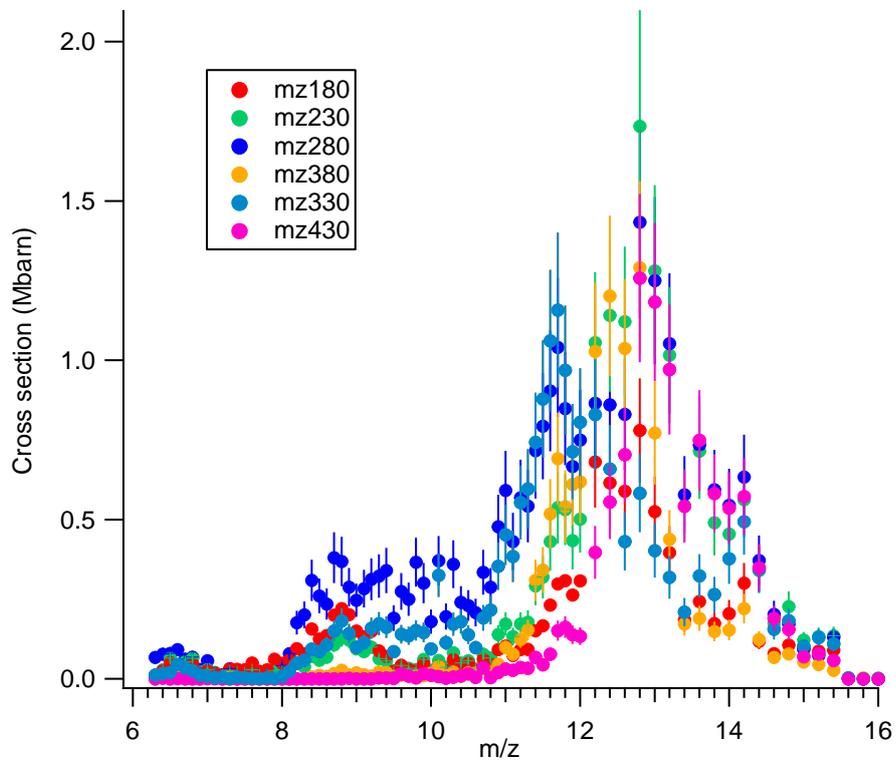


Figure VI-16 : Sections efficaces absolues de photodissociation des fragments issus de la série des $C_nF_{2n}SO_3^-$.

Comme pour la série des $C_nF_{2n-1}SO_3^-$, l'ensemble des ions de la série des $C_nF_{2n}SO_3^-$ présentent un comportement similaire, avec une première bande d'absorption faible autour de 9 eV, puis une large seconde bande qui débute à 11 eV, avec un maximum autour de 13 eV.

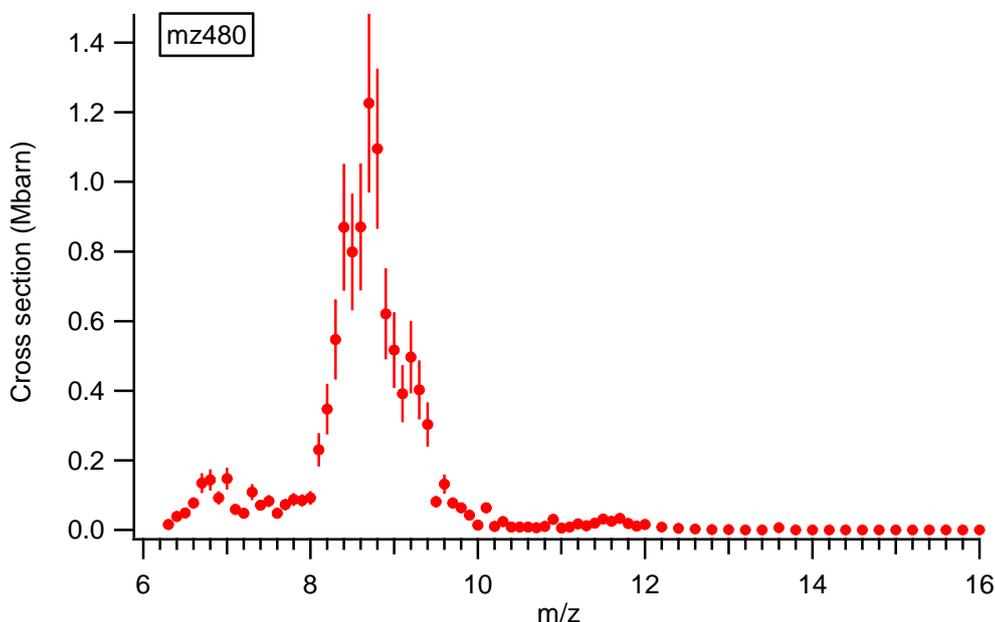


Figure VI-17 : Sections efficaces absolues de photodissociation de l'ion m/z 480 issu de la série des $C_nF_{2n}SO_3^-$

L'ion m/z 480 présente un comportement différent des autres ions issus de cette série. Une première bande avec une intensité faible est observée entre 6 et 8 eV. Puis à partir de 8 eV, une seconde bande d'absorption avec une intensité élevée est présente.

Lors de la discussion sur les mécanismes de fragmentation, on a pu noter que les fragments m/z 461 et 480 présentait tous deux une structure linéaire à la différence des autres fragments. On aurait pu s'attendre à un mécanisme de fragmentation similaire pour ces deux composés. Cependant cela n'est pas le cas comme en témoigne les sections efficaces de photodissociation de ces deux ions qui sont différentes : une bande à haute énergie pour m/z 461 (Figure VI-15) et deux bandes à basse énergie pour m/z 480 (Figure VI-17).

Les intensités des ions de la série des $C_nF_{2n-1}SO_3^-$ et de la série des $C_nF_{2n}SO_3^-$ sont largement supérieures à celles observées pour la série des C_nF_{2n+1} .

Le spectre total de photodissociation, obtenu en sommant l'ensemble des sections efficaces des fragments, est présenté Figure VI-18. On peut noter une petite contribution à basse énergie puis deux

bandes d'absorption importante. Une première débutant à 8 eV, jusqu'à 10 eV, et une deuxième bande assez large de 10 à 14 eV.

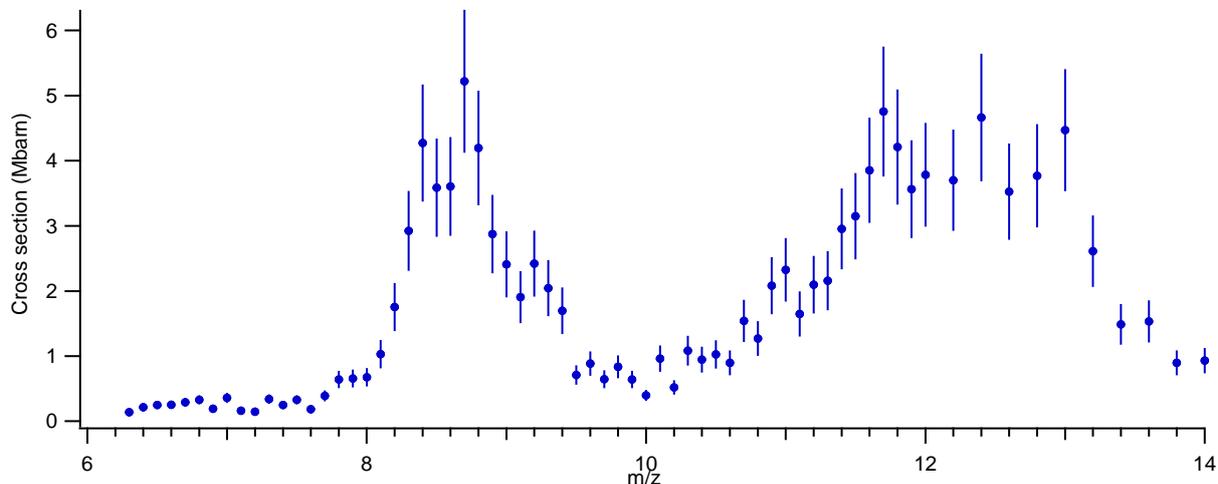


Figure VI-18 : Sections efficaces absolues de photodissociation totale dans la gamme 6 à 16 eV de l'anion PFOS.

Nous avons démarré une analyse NTO pour certaines transitions caractéristiques. Le spectre TDDFT calculé au niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ des fragments obtenus par photodissociation de l'ion [PFOS-H]⁻ permet d'identifier les transitions étudiées (Figure VI-19).

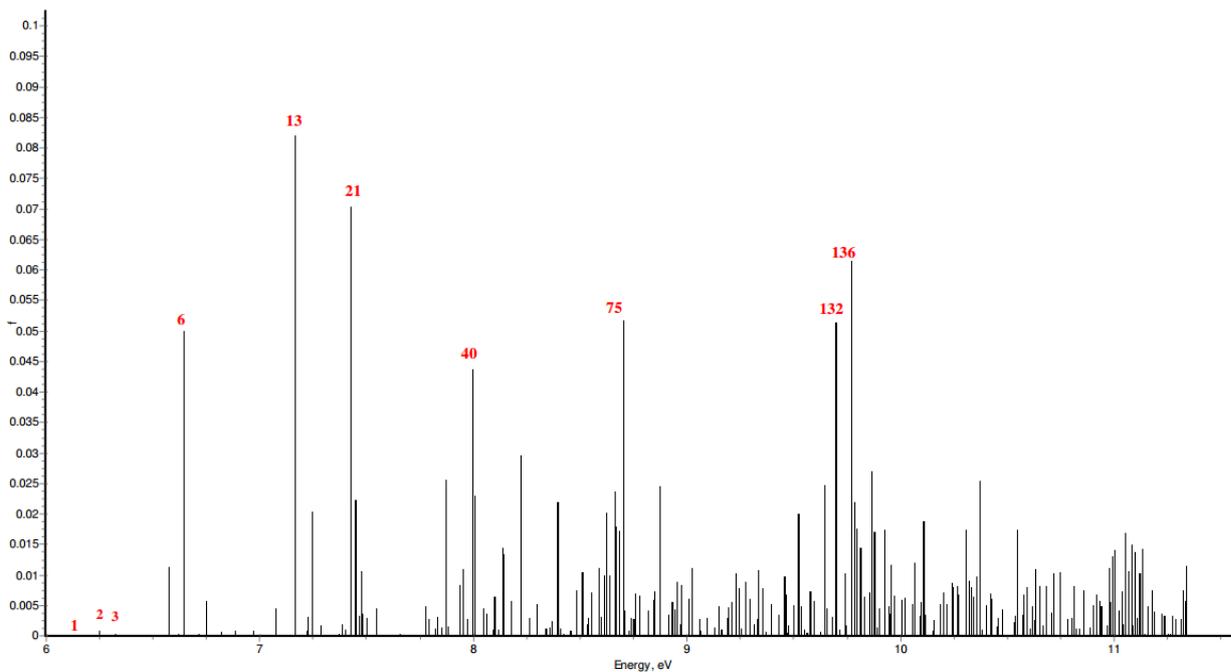
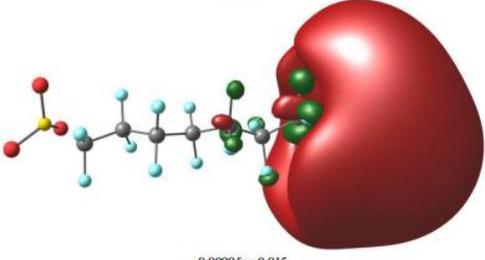
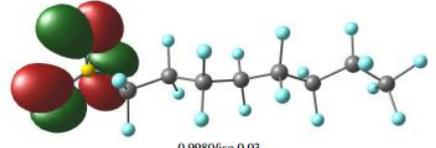
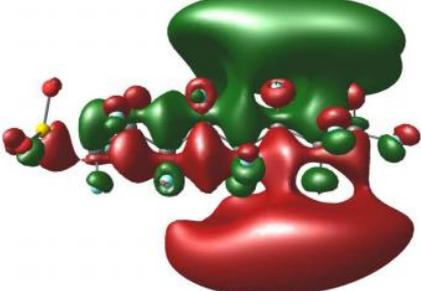
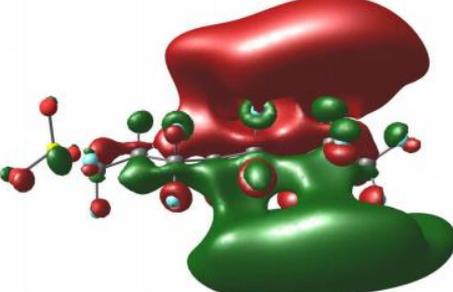
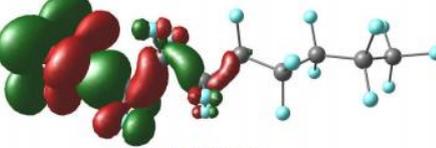
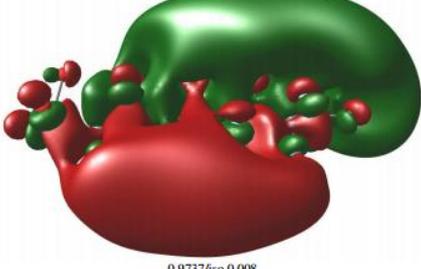
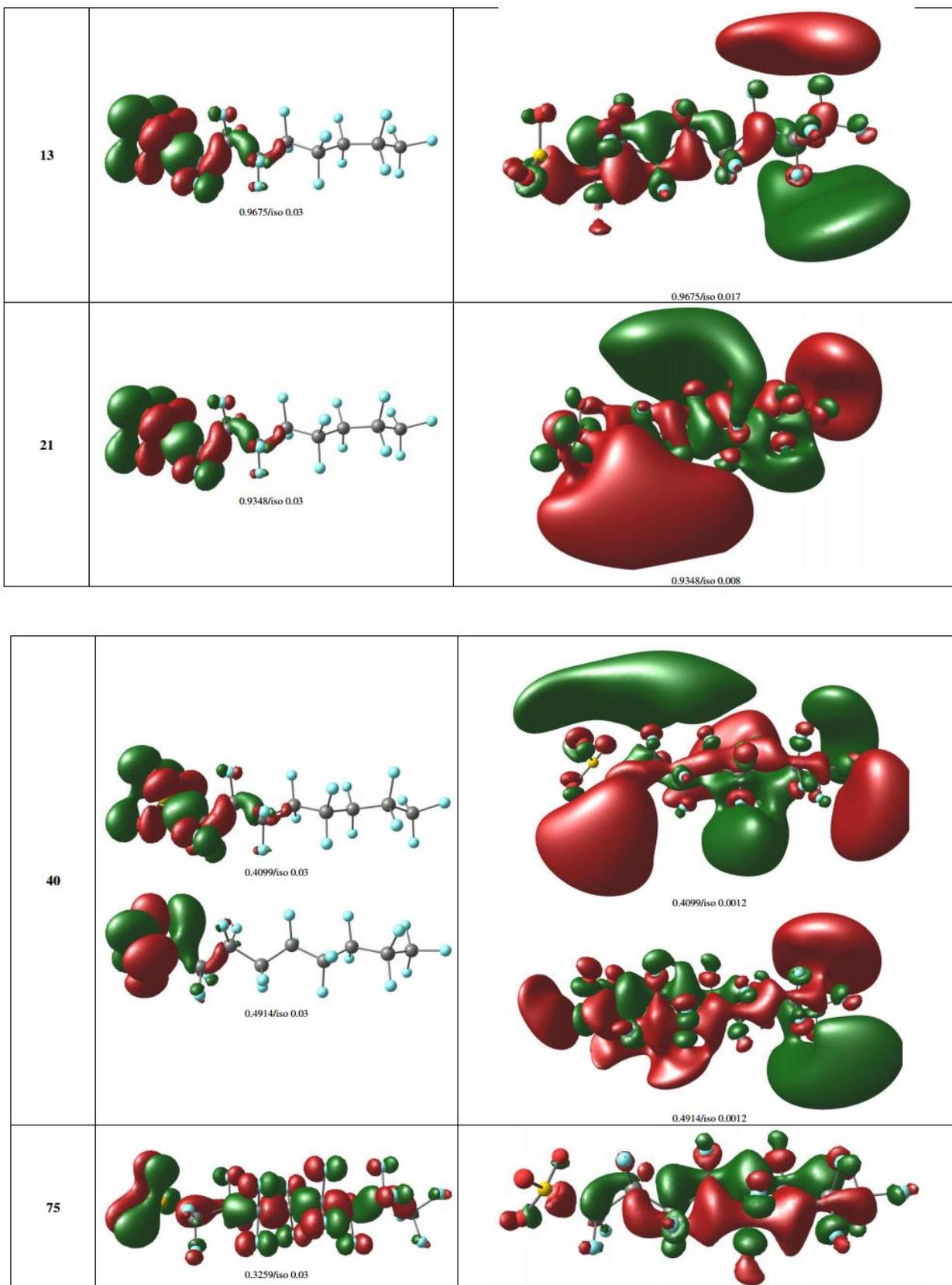
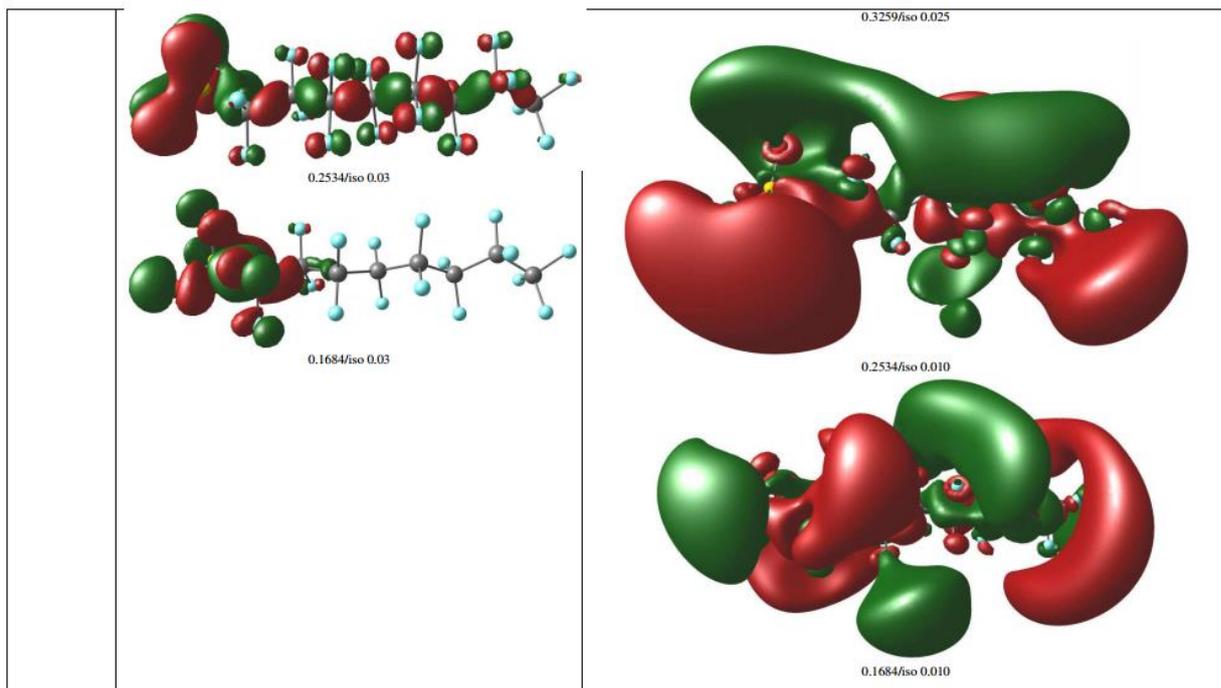


Figure VI-19 : Spectre UV/visible obtenu par calculs TDDFT. Chaque trait représente une excitation électronique, avec le numéro de la transition indiqué au-dessus.

Tableau VI-7 : NTO de transitions caractéristiques. Les numéros des transitions sont issus du spectre TDDFT. L'énergie d'excitation (eV) et les forces d'oscillateurs sont indiquées entre parenthèses.

Transition	Occ	Inocc
1	 <p data-bbox="507 524 592 546">0.9999/iso 0.03</p>	 <p data-bbox="1066 584 1150 607">0.9999/iso 0.015</p>
2	 <p data-bbox="507 831 592 853">0.9980/iso 0.03</p>	 <p data-bbox="1066 913 1150 936">0.9980/iso 0.015</p>
3	 <p data-bbox="507 1234 592 1256">0.9988/iso 0.03</p>	 <p data-bbox="1066 1317 1150 1339">0.9988/iso 0.015</p>
6	 <p data-bbox="507 1547 592 1570">0.9737/iso 0.03</p>	 <p data-bbox="1066 1615 1150 1637">0.9737/iso 0.008</p>





On peut remarquer qu'à basse énergie un transfert de charge prédomine. Puis rapidement des transitions du type antiliantes entre liaison carbone-fluor interviennent.

À ce jour d'autres calculs sont en cours afin d'identifier plus clairement les transitions obtenus sur le spectre d'absorption.

III.4. Conclusion partielle

Les résultats obtenus par obtenus en phase gazeuse par spectroscopie d'action du PFOS sont décrits, et ont permis d'identifier la voie de photodissociation. Trois séries de photofragments ont été identifiées et correspondent aux données de la littérature. L'anion PFOS se photodissocie principalement en ions fragments présentant une structure stable et cyclique. Les sections efficaces absolues individuelles ont été mesurées pour chaque fragment, et permettent ainsi d'obtenir la section efficace absolue de photodissociation du PFOS.

IV. Calculs de durée de vie atmosphérique

Les sections efficaces absolues mesurées pour le PFOA et le PFOS peuvent selon Limoa-Vieira et al.¹⁶⁶ être utilisées pour calculer le taux de photolyse de ces composés dans l'atmosphère terrestre.

En effet, les taux de photolyse peuvent être évalués comme le produit du flux actinique solaire¹⁶⁷ et de la section efficace de photoabsorption à différentes altitudes et longueurs d'onde. La durée de vie est la réciproque du taux de photolyse à une altitude donnée. Les données fournies ont été utilisées pour calculer les durées de vie atmosphérique l'équation (17).

Comme on peut le voir sur la Figure VI-20 et la Figure VI-21, pour des altitudes élevées supérieures à 30 km, le taux de photolyse est important et donne des durées de vie inférieures à l'année. En revanche à basse altitude, les durées de vie deviennent très longues (2 000 - 3 000 ans) en raison du faible recouvrement entre le spectre de photodissociation et le flux actinique. L'impact atmosphérique de ces composés est donc très important. Ces longues durées de vie du PFOA et PFOS à basse altitude couplées aux propriétés d'absorption infrarouge, en font des gaz à effet de serre puissants.

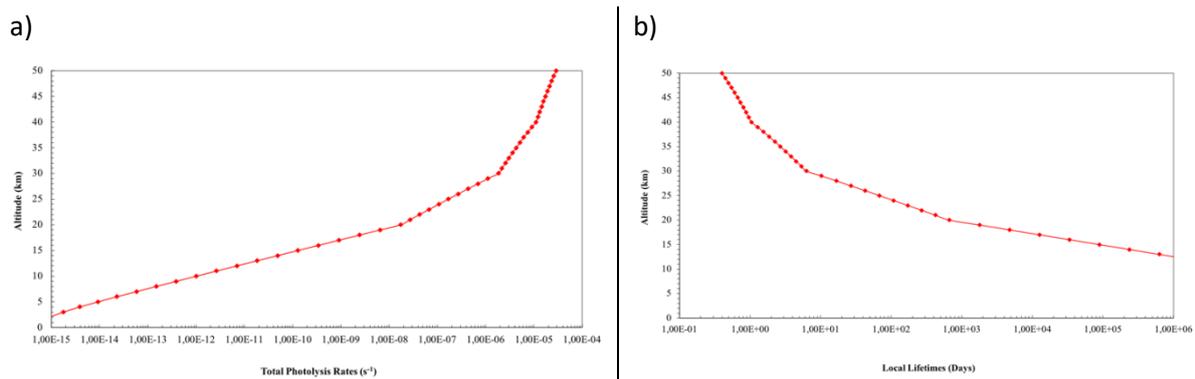


Figure VI-20 a) Taux de photolyse et b) durée de vie atmosphérique du PFOA basé sur la mesure de la section efficace de photodissociation selon Limoa-Vieira¹⁶⁶.

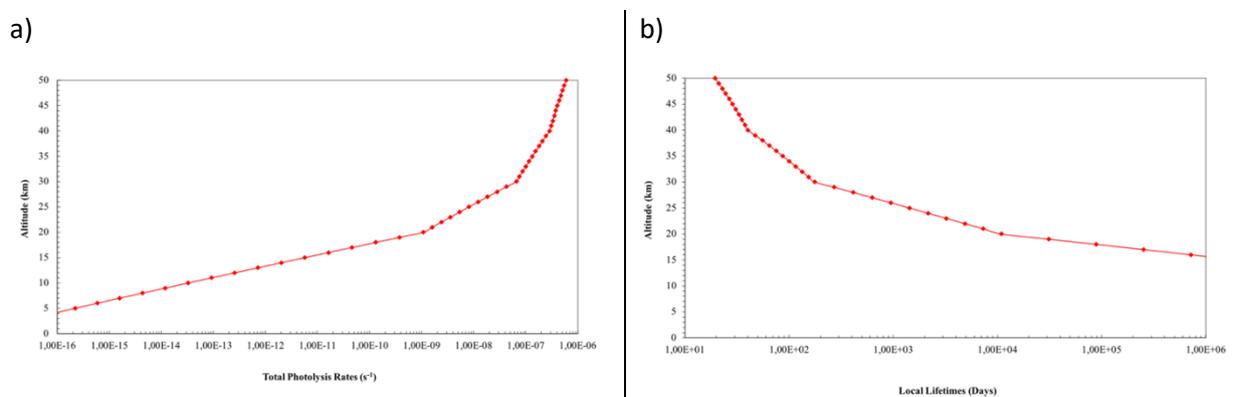


Figure VI-21 : a) Taux de photolyse et b) durée de vie atmosphérique du PFOS basé sur la mesure de la section efficace de photodissociation selon Limoa-Vieira¹⁶⁶.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de deux composés perfluorés d'intérêt atmosphérique le PFOA et le PFOS. Ces composés commercialisés depuis les années 1950 ont été depuis largement utilisés dans de nombreuses applications expliquant leur omniprésence dans l'environnement. Ils ont été retrouvés dans différents compartiments tels que l'atmosphère, l'eau, le biote aquatique ou encore plus problématique chez l'Homme. Plusieurs études ont montré les effets néfastes des relargages de ces composés à la fois sur la santé de l'Homme que sur l'atmosphère.

Afin de pouvoir contrôler la qualité de l'air, il est nécessaire de connaître les mécanismes de dégradation, soit d'établir les processus de perte atmosphérique dominants de ces polluants et leurs impacts environnementaux. Pour cela, des mesures de détermination des sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques de photolyse dans la région des longueurs d'onde UV/visible ont été réalisées.

Le montage SRMS2 sur DESIRS a été utilisé pour réaliser des mesures de sections efficaces absolues. Un chapitre a été consacré à la démonstration de la validité du couplage spectromètre de masse LTQ/rayonnement synchrotron pour l'obtention de ces mesures, en travaillant sur l'espèce cationique C_{60}^+ . Les résultats obtenus avec le piège à ions sur DESIRS et le montage « merged beams » sur PLEAIDES ont été comparés. Des calculs théoriques du type rt-TDDFT ont également été réalisés.

Le montage « merged beams » est connu pour réaliser des mesures de sections efficaces absolues. Cependant, il s'est avéré que les valeurs des sections efficaces obtenues avec ce dernier montage instrumental étaient largement inférieures en amplitude par rapport à celles attendues. La source de cette erreur se trouve dans la source d'ionisation utilisée qui forme des ions précurseurs énergétiques et ainsi une fragmentation importante. La présence d'ions dans un état électronique excité entraîne alors la diminution de la force d'oscillateur associée aux différentes bandes, et donc une diminution de l'amplitude des sections efficaces.

Une méthodologie à partir du piège à ions a été développée afin de pouvoir réaliser pour la première fois des mesures de sections efficaces absolues en piège à ions. À la différence des résultats obtenus avec le « merged beams », l'amplitude des sections efficaces obtenus avec le piège à ions sur DESIRS sont en accord avec la théorie. Contrairement à la source ECR, la source APPI utilisée en piège à ions permet la formation de cations avec très peu d'énergie, d'éviter une fragmentation en source. Ces

résultats nous ont permis de confirmer l'utilisation du piège à ions pour convertir les rendements d'ions et obtenir des valeurs de sections efficaces absolues correctes.

Puis cette méthodologie a été appliquée pour l'étude des processus photochimiques du PFOA et du PFOS, sous la forme d'espèces anioniques en phase gazeuse. En ce qui concerne le PFOA, deux voies de relaxation principales ont été identifiées, par photodissociation et par photodétachement. Les sections efficaces absolues pour l'ensemble des processus individuels ont été mesurées.

Une analyse NTO a permis d'identifier, qu'à basse énergie la voie de relaxation dominante est le photodétachement, et à plus haute énergie la photodissociation. Deux séries de fragments ont été identifiés, dont une série majoritaire de fragments cycliques, très stables jusqu'alors non répertoriée dans la littérature. Des études ont montré que ces fragments cycliques absorbent fortement dans l'infrarouge au niveau de la fenêtre atmosphérique, ce qui leur confère un potentiel de réchauffement global élevé. Les composés formés par photodétachement, soit des espèces neutres, n'ont pas pu être identifiés par spectrométrie de masse puisqu'il s'agit d'espèces neutres.

L'étude du PFOS et de sa photodissociation a permis l'identification de trois séries de fragments rapportées dans la littérature. Les deux séries de fragments amenant à la formation de fragments cycliques sont les voies de photodissociation majoritaires, ce qui témoigne de la formation de nouveaux composés perfluorés stables à leur tour. La mesure des sections efficaces de photodissociation des différents fragments a été réalisée.

À partir des sections efficaces absolues globales du PFOA et du PFOS, les durées de vie atmosphérique de ces composés, soit la réciproque du taux de photolyse ont été déterminées. À basse altitude, le taux de photolyse est quasiment nul. Ce n'est qu'à partir de 30 kms que le taux de photolyse devient important, expliquant la longue durée de vie de ces composés dans l'atmosphère.

Il s'agit des premières études de spectroscopie d'ions en phase gazeuse de composés perfluorés. Une meilleure compréhension de ces composés permet de mieux appréhender leur comportement dans l'atmosphère. À ce jour, seul le PFOA et le PFOS ont été étudiés. Il reste donc de nombreux autres composés perfluorés à étudier.

ANNEXE A : Méthodes de calculs HF et « post HF »

Des expériences de modélisation moléculaire ont été réalisées par des collaborateurs permettant de confirmer et d'appuyer les résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, dans cette annexe sont introduites les principales méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées d'une part sur la construction de fonctions d'onde approchées pour des systèmes moléculaires, et d'autre part que sur le développement de méthodes applicables à des systèmes moléculaires de grandes tailles composés de milliers d'atomes. Dans une première partie, les méthodes Hartree-Fock basées sur la construction de fonctions d'onde sont détaillées. Une seconde partie est consacrée à la méthode DFT, une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structures électroniques. Une dernière partie est consacrée aux méthodes TDDFT permettant d'accéder aux processus dépendants du temps.

I. Méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock¹⁶⁸, on cherche à atteindre l'état de plus basse énergie, soit l'état fondamental. Les orbitales sont déterminées en minimisant l'énergie associée à la fonction d'onde Φ_0 . Ainsi on obtient donc une équation similaire à celle de Schrödinger pour un seul électron. Cette équation pour l'orbitale i , notée φ_i , et son énergie associée ε_i est déterminée par (62):

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (62)$$

Dans ce cas, l'opérateur hamiltonien est noté \hat{F} . Il comprend un terme d'énergie cinétique de l'électron, un terme d'interaction coulombienne entre l'électron et les noyaux, ainsi qu'un terme de répulsion coulombienne moyenne entre les électrons.

L'approximation orbitalaire utilisée dans la méthode Hartree-Fock revient à considérer que les électrons sont indépendants et qu'ils évoluent dans un champ moyen de répulsion coulombienne généré par les autres électrons. Ainsi l'interaction électron-électron est prise en compte dans ce champ moyen. Il doit être déterminé de manière itérative, car il dépend de toutes les orbitales. On parle alors de champ autocohérent (SCF : Self-Consistent field en anglais).

Dans la pratique, l'équation est transformée en un problème algébrique afin de pouvoir être résolu sur les ordinateurs, soit (63):

$$\varphi = c f_1 + c f_2 + \dots + c_M f_M \quad (63)$$

où chaque orbitale φ est développée sur la base de fonctions f_1, f_2, \dots, f_M , et les coefficients c_1, c_2, \dots, c_M sont déterminés à l'aide de l'équation de champ moyen autocohérent décrit ci-dessus.

Par calcul, pour chaque fonction f , une fonction simple, centrée sur un noyau est généralement choisie. A grande distance, la fonction présente une décroissance rapide à zéro de noyau, rappelant la forme d'une orbitale atomique. A grande distance, des formes mathématiques gaussiennes sont généralement choisies. On parle dans ce cas d'une base de fonctions atomiques gaussiennes, ou plus simplement d'une base atomique. On peut remarquer que l'utilisation d'une base comportant un nombre fini de fonctions atomiques introduit une approximation supplémentaire. Cet effet peut être réduit en augmentant le nombre de fonctions afin de s'approcher le plus possible d'une base complète, qui nécessite en principe une infinité de fonctions. Ainsi, un grand nombre de bases atomiques comportant un nombre M de fonctions plus ou moins grand ont été développées et sont disponibles pour les calculs.

La méthode Hartree-Fock permet d'obtenir une première description de la structure électronique des molécules en considérant que les électrons remplissent les orbitales moléculaires (OM) selon le principe d'exclusion de Pauli. Elle permet également de déterminer les orbitales virtuelles qui ne contiennent pas d'électrons. Les OM contenant un ou plusieurs électrons sont dites occupées.

Limites de la méthode HF

Les méthodes de calculs par Hartree-Fock permettent d'obtenir des résultats avec environ 99% de l'énergie exacte. Cependant, dans certains cas, le paramètre recherché n'est pas une énergie mais une différence d'énergie, entre deux états par exemple. Dans ce cas le 1% d'erreur peut fausser le résultat.

Concernant les précisions des calculs pour la détermination de paramètres géométriques, en utilisant une base atomique adéquate, celles-ci sont assez raisonnables avec des valeurs s'élevant de 0.025 à 0.05 Å pour les longueurs de liaison, et de quelques degrés pour les angles entre deux liaisons¹⁶⁹. En ce qui concerne les mesures du moment dipolaire électrique d'une molécule, les valeurs théoriques obtenues sont pour la majorité assez éloignées des valeurs expérimentales. Concernant la description de la dissociation de liaisons chimiques, les énergies de dissociation peuvent être en désaccord avec les valeurs expérimentales. Cette erreur s'explique par le fait qu'en s'approchant de la limite de

dissociation, les OM relatives à cette liaison (OM liantes et anti liantes) deviennent proches en énergie. Ceci entraîne alors compétition entre plusieurs schémas d'occupation des orbitales par les électrons. Afin de dépasser ces limites, dues à une description monodéterminantale de la théorie HF, une solution consiste à utiliser des fonctions d'onde à plusieurs déterminants de Slater, permettant ainsi d'introduire les effets de corrélation électronique. On peut alors parler de fonction d'onde améliorée, et de méthodes post-HF. Elles permettent l'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire en prenant en compte les effets de corrélation électroniques. Ces méthodes ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

Pour résumer, les méthodes de fonction d'onde constituent une approche précise et systématique du problème. Cependant leur coût de calcul augmente rapidement avec la sophistication de la méthode et de la taille du système utilisé. Le défi des développements utilisant ces méthodes de calculs est de réussir à diminuer le coût de calcul tout en travaillant avec des systèmes plus grands et plus complexes.

D'autres approches de calculs sont également développées telle que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques.

II. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La détermination des propriétés électroniques d'un système nécessite de prendre en compte les effets de corrélations électroniques, et plus particulièrement si celui-ci comprend des métaux. Les méthodes de calculs post Hartree-Fock permettent d'intégrer les effets de corrélation. Cependant elles sont lourdes et limitées par la taille des systèmes étudiés. Ainsi, au cours de ces dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité s'est considérablement développée, et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post HF. Celle-ci est utilisée pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons¹⁷⁰. Il s'agit d'une théorie qui repose sur la densité électronique en tant que fonction fondamentale, à la différence de la méthode Hartree-Fock qui repose sur la fonction d'onde.

II.1. Principe

Les fondements de la DFT ont été énoncés la première fois par Hohenberg et Kohn, et reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn¹⁷¹. Le premier théorème annonce que pour une densité électronique correspond une seule fonction d'onde. Ainsi l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique suit le principe variationnel. C'est-à-dire que lorsque l'énergie est minimum, alors l'état fondamental du système est atteint. Ainsi, à l'aide de ces deux théorèmes, il est possible de déterminer l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique. De plus, en minimisant l'énergie du système, on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

Le principe de la DFT repose sur la reformulation d'un problème à N variables en un problème avec un seul paramètre, soit la densité électronique. Alors la densité électronique de l'état fondamental du système détermine à elle seule les valeurs moyennes des observables. Il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

II.2. La densité électronique

Les méthodes HF conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde. Pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique. Il n'est pas possible de localiser un électron en tant que particule individuelle^{172,173}. En revanche il est possible d'estimer sa probabilité de présence dans un volume déterminé, soit sa densité électronique (ρ). Les électrons sont ainsi considérés sous la forme d'un nuage électronique, et la densité électronique représente les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique est donc une fonction positive qui dépend des 3 coordonnées de l'espace (x,y,z). Elle vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace, et s'annule à l'infini d'où :

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

Elle représente par définition la probabilité de trouver un électron dans un volume d .

Il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham présentent la seule solution de ce problème. Elles sont établies dans

l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.3. Approche de Kohn et Sham (KS)

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans l'écriture de la fonctionnelle exacte d'énergie, un terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation est introduit. L'introduction de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage de temps de calcul (comparable à HF) et représente un atout majeur de cette approche en comparaison des méthodes post HF. Dans l'expression de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation. Plus la connaissance de ce terme sera précise, plus l'orbitale φ sera connue avec précision et plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte.

II.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc) ont été développés.

II.4.1. LDA ou Approximation de la Densité Locale

L'approximation LDA ou approximation de la densité locale, est l'approximation la plus simple, et s'inscrit dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham. Le point de départ de toute approximation de la fonctionnelle échange-corrélation est le gaz d'électrons homogène pour lequel des formes analytiques très précises de l'énergie-xc par particule ont été établies. Si on suppose que la densité d'énergie-xc d'un système électronique réel est localement donnée par celle du gaz homogène d'électrons de densité celle du système au point considéré, on arrive à l'approximation locale dite LDA (pour l'anglais, local density approximation). Cette approximation varie lentement en fonction de la position. Il s'agit donc de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité définie en un point, dépendant faiblement des variations de densité autour de ce point. Dans ce modèle les fluctuations locales de la densité de particules sont négligées¹⁷³. Cette approximation LDA assez simple, fonctionne étonnamment bien pour l'optimisation de géométries moléculaires et le calcul des fréquences de vibration. Il a été constaté cependant que cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules, et par conséquent à surestimer les énergies de liaison. Les

barrières d'activations des réactions chimiques sont également fréquemment sous-estimées¹⁷⁴. Les fréquences de vibration sont généralement en bon accord avec l'expérience¹⁷⁵.

II.4.2. LSDA ou Approximation de la Densité Locale Spin

L'approximation LDA peut être formulée en prenant en compte la polarisation de spin dans l'expression, il s'agit alors de l'approximation LSDA ou Approximation de la Densité Locale Spin. Elle permet de résoudre certains problèmes rencontrés avec l'approximation LDA notamment lors du traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques. Généralement, ces deux approximations LDA et LSDA donnent de bons résultats, mais restent insuffisantes pour l'étude des systèmes inhomogènes.

II.4.3. GGA ou Approximation du Gradient Généralisé

La densité électronique d'un système n'est pas uniforme et peut varier très rapidement dans l'espace d'une couche électronique à une autre dans un atome, ou en passant d'un atome à l'autre dans une molécule. Ainsi, l'approximation du gradient généralisé¹⁷⁶ consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient ; c'est-à-dire d'inclure une corrélation de gradient pour prendre en compte les inhomogénéités de densité dans le traitement de l'énergie échange-corrélation. Cette approximation permet d'obtenir des énergies de liaison bien meilleures que celles obtenues en LDA¹⁷⁴. Elle s'est révélée efficace pour les systèmes dont la densité électronique varie lentement. Elle apporte cependant de moins bons résultats que l'approximation LDA pour des systèmes chimiques.

II.4.4. mGGA ou méta GGA

Afin d'améliorer les performances des méthodes GGA, les fonctionnelles d'échange-corrélation meta-GGA (mGGA) contiennent en plus un terme de densité d'énergie cinétique.

Ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent de la densité en un point donné, et dans un intervalle autour de ce point. Elles permettent un gain dans la précision des résultats concernant la détermination des propriétés moléculaires, mais posent quelques problèmes au niveau de la stabilité numérique¹⁷³.

La fonctionnelle M06-2X est une fonctionnelle basée sur l'approximation m-GGA. Elle comprend un terme d'échange de Hartree-Fock de 54%. Il s'agit de la fonctionnelle la plus performante pour les calculs de thermochimie, de cinétique et pour les études d'interactions non covalentes¹⁵⁶.

II.4.5. Limites approximations locales et semi-locales

a) Séparation de portée

L'approximation LDA s'est révélée très efficace et facile à utiliser. Elle est particulièrement efficace pour décrire les corrélations électroniques mais échoue à décrire les corrélations à longues portées électroniques. Ceci est vrai pour la LDA locale par construction ainsi que pour la plupart des améliorations post-LDA classiques, qui demeurent par construction des approximations de nature locale (asymptote exponentielle). Une solution à ce problème est la décomposition de l'interaction coulombienne en composantes de courte et longue portée, afin de s'affranchir des difficultés à décrire les effets à petite distance ou au contraire à grande distance. Ainsi le développement d'un autre type de fonctionnelles hybrides basées sur une séparation de portée est prometteur et permettrait de s'émanciper de cette limite.

b) Erreur de self-interaction

L'interaction entre les électrons est décrite dans la partie dite « échange » de la fonctionnelle. Cette partie impose des propriétés de symétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de deux électrons. Elle doit également compenser l'interaction d'un électron avec lui-même qui apparaît en raison du traitement particulier de la composante électrostatique. Ce phénomène est appelé « self interaction ». Avec les fonctionnelles locales (LDA) et semi-locales (GGA), cette compensation n'est pas exacte et des erreurs importantes sont observées pour ce type de systèmes. Le développement de méthodes hybrides permet également de corriger ce défaut. Ces fonctionnelles décrivent mieux le phénomène d'échange, et permettent de réduire les erreurs de self-interaction.

II.4.6. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles DFT dites pures (LDA, GGA, meta-GGA) traitent uniquement du potentiel d'échange-corrélation. Les fonctionnelles hybrides permettent de prendre en compte à la fois de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock, et de l'énergie d'échange-corrélation du niveau DFT¹⁷⁷. La valeur du pourcentage d'échange à introduire dans la fonctionnelle, décrit par la théorie HF, est déterminée de manière empirique. L'utilisation des fonctionnelles hybrides permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années, la plus utilisée dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride connue sous le nom de B3LYP est la plus populaire, et représentait à elle seule 80% des occurrences dans la littérature sur la période 1990 à 2006¹⁷⁸. Cette fonctionnelle permet d'obtenir des résultats très précis pour un grand nombre de systèmes¹⁷⁹, et permet de décrire les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de

transition et de ligands. Cependant, des problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT subsistent¹⁸⁰.

II.5. Limites DFT

De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous. Cependant, les méthodes DFT souffrent d'un manque de procédures systématiques qui permettraient d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées¹⁷⁵. A la différence des méthodes *abinitio* pour lesquelles il est possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau de calculs ou la qualité de la base de fonctions. La seule limitation dans le cas *ab initio* étant naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs.

II.6. Utilisation DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'exprimer les propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité par le biais d'une fonctionnelle. Elle est utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental, la densité électronique de cet état, ainsi que des propriétés dépendant directement de celle-ci telle que le moment dipolaire. D'autres informations concernant la structure atomique peuvent être obtenues comme la position des noyaux, le type d'atomes. En faisant varier le potentiel d'interaction noyau-électron, des propriétés supplémentaires sont accessibles. En effet, il est possible de déterminer la géométrie d'équilibre à partir des variations de l'énergie de l'état fondamental avec le déplacement des noyaux. Des données de polarisabilités peuvent également être obtenues. Toutes ces propriétés concernent l'état fondamental du système.

III. Conclusion

Pour les calculs d'optimisation de géométrie et ainsi que pour les calculs de single point Energy (SPE) les mesures ont été faites par calculs DFT à l'aide de la fonctionnelle M06-2X. Les calculs de type SPE permettent d'accéder à la fonction d'onde et la densité de charge soit l'énergie d'un arrangement particulier (arbitraire) de noyaux. Les calculs ont été réalisés avec des bases d'ondes planes alliées à des pseudo-potentiels. Ces systèmes sont composés de nombreux atomes, eux même comportant une surface métallique. Cette méthode est particulièrement adaptée car elle permet de décrire avec précision une phase condensée. Les bases d'ondes planes vont permettre de détailler les électrons de valence en prenant en compte les conditions périodiques. Les pseudo-potentiels permettent la réduction des temps de calculs en représentant les électrons de cœur de chaque type d'atome.

ANNEXE B : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

I. Principe

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utile pour calculer l'énergie et la densité à l'état fondamental des systèmes sans dépendance temporelle. Cette théorie peut être généralisée aux processus dépendants du temps, on parle alors de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, TDDFT. L'approche dépendant du temps permet d'étudier la perturbation du système à l'instant t_0 , mais également de propager cette perturbation pour un temps $t > t_0$. L'étude de l'évolution de la perturbation permet l'obtention d'un spectre d'absorption. Un des moyens efficaces pour étudier cette propagation est la théorie du spectre d'absorption. Cette théorie¹⁸¹ est basée sur des théorèmes similaires aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, et admet une formulation rappelant celle de Kohn-Sham de la DFT traditionnelle. L'application de la réponse linéaire dans le cadre de la méthode TDDFT permet d'accéder aux états excités et aux forces d'oscillateur et rotatoires. La caractérisation des états excités en TDDFT repose sur l'étude de la réponse de l'état fondamental à une perturbation dépendante du temps. Il s'agit de la méthode la plus utilisée actuellement pour l'étude d'états excités de molécules de taille moyenne à grande¹⁷⁴. Un système d'équations est obtenu dont la résolution donne accès aux spectres d'absorption électronique des molécules. Le calcul TDDFT fournit la densité électronique de l'état excité. En traçant la différence de densité entre les deux états, il est ainsi possible de caractériser la transition depuis l'état fondamental. La TDDFT permet généralement d'obtenir une enveloppe correcte d'un spectre bien qu'elle ne permette pas toujours d'obtenir une bonne description des états impliqués ; tout dépend de la qualité de la fonctionnelle. En effet, la caractérisation des états excités hauts en énergie, nécessite l'utilisation de fonctionnelles avec un comportement asymptotique correct. Cette méthode présente donc des difficultés pour l'étude d'états excités possédant un caractère de transfert de charge à longue distance ou mettant en jeu des excitations électroniques multiples.

II. rt-TDDFT

L'application de la théorie TDDFT dans le cadre de la réponse linéaire (LR-TDDFT) donne accès aux états excités et permet de calculer des spectres d'absorption. Une alternative à ce principe consiste à propager les équations dépendantes du temps pour déterminer l'évolution de la densité électronique. On parle de la méthode rt-TDDFT. Elle permet de relier les résonances de fluctuations de la densité d'une molécule dans son état fondamental au spectre des états excités. La méthode rt-TDDFT résout les équations temporelles, et les spectres sont obtenus à la fin de la simulation par transformée de Fourier. Avec la technique rt-TDDFT, seuls les états avec une force d'oscillateur non nulle sont obtenus. Elle permet également de faire varier l'intensité du champ électrique d'excitation et d'étudier l'évolution du spectre avec cette intensité¹⁷⁷.

III. Conclusion

Les spectres de photoabsorption ont été calculés à l'aide de la méthode TDDFT en utilisant la même fonctionnelle et en ajoutant des orbitales diffuses pour une meilleure description des états de Rydberg.

ANNEXE C : Force d'oscillateurs

Dans la théorie classique, une transition quantique (absorption ou émission) entre deux états électroniques peut être décrite en considérant la molécule comme un dipôle oscillant (Figure VI-22) :

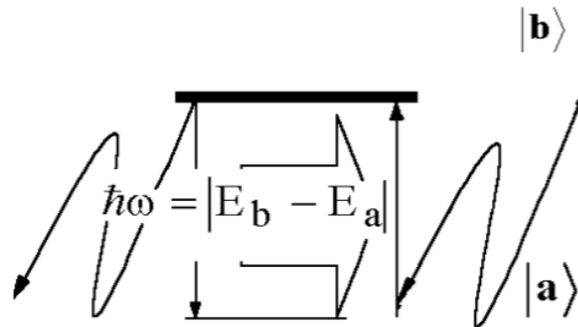


Figure VI-22 : Transition entre deux états électroniques A et B.

Ainsi, une force d'oscillateur directement liée à l'intégrale de la bande d'absorption peut être introduite, et généralisée à une absorption continue (64) :

$$f_{AB} = 4\pi\epsilon_0 \frac{m_e c}{\pi q^2} \sigma$$

$$f_{AB} = 4\pi\epsilon_0 \frac{m_e c}{\pi q^2} \int \sigma(\nu) d\nu$$

c : vitesse de la lumière
 m_e : masse de l'électron
 q : charge de l'électron

(64)

f_{AB} est un nombre appelée force d'oscillateur optique. Pour $f_{AB} \approx 1$, les transitions entre dipôles électriques sont autorisées, et interdites pour $f_{AB} \ll 1$.

En modifiant les unités en eV de f_{AB} en Mbarn, on introduit ainsi la force de l'oscillateur optique différentiel¹⁰⁵ (65) :

$$\sigma(E) = \frac{h\pi q^2}{m_e c} \cdot \frac{df}{dE} \leftrightarrow \sigma(E) = 109.75 \cdot \frac{df}{dE}$$

(65)

Ainsi dans la pratique, à l'aide de l'équation (65), les spectres de photoabsorption (en mégabarn) sont convertis en une force d'oscillateur différentiel (en eV⁻¹) et intégrés sur la gamme d'énergie d'intérêt. Cette conversion a un aspect très pratique. En effet, les mesures expérimentales de la section efficace

de photoabsorption dépendent de la résolution des appareils. En revanche les sections transversales intégrées ne dépendant pas de la résolution, ce qui permet une comparaison des résultats directe quel que soit les résolutions des appareils.

Bibliographie

1. Fahey, D. W. & Hegglin, M. I. *Report by World Meteorological Organization : Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer*. (2010).
2. Monique Barbut - Fonds pour l'environnement mondial (fem). *Report: Investir pour l'élimination progressive des Substances Appauvrissant la Couche d'Ozone*. (2010).
3. Burkholder, J. B., Cox, R. A. & Ravishankara, A. R. Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and Related Species. *Chem. Rev.* **115**, 3704–3759 (2015).
4. J. Morin. Thèse: Études expérimentales des réactions des radicaux OH et des atomes d'oxygène d'intérêt pour l'atmosphère et la combustion. (Université d'Orléans, 2017).
5. WebPage: Site du ministère de l'éducation nationale. Available at: <http://eduscol.education.fr/>. (Accessed: 1st May 2018)
6. WebPage: Meteoblue. Available at: <https://content.meteoblue.com/fr/meteoscool/situation-meteorologique-generale/hautes-basses-pressions>. (Accessed: 1st May 2018)
7. WebPage: Actu Environnement. Available at: <https://www.actu-environnement.com>. (Accessed: 1st May 2018)
8. Ravishankara, A.R, Kurylo, M.J & Ennis, C.A. *Report by the U.S. Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research: Trends in Emissions of Ozone-Depleting Substances, Ozone Layer Recovery, and Implications for Ultraviolet Radiation Exposure*. U.S. Climate Change Science Program (2008).
9. Kiehl, J. T. & Trenberth, K. E. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **78**, 197–208 (1997).
10. Robert, S. *Le climat de la Terre*, Editions Flammarion. (1994).
11. Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. *Report: Préservation de la couche d'ozone et du système climatique planétaire: Questions relatives aux hydrofluorocarbures et aux hydrocarbures perfluorés*. OMM & PNUE (2005).
12. WebPage: Gouvernement du Canada. Appauvrissement de la couche d'ozone. (2010). Available at: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/>. (Accessed: 1st May 2018)
13. CNRS. WebPage: Evaluation scientifique de l'appauvrissement de la couche d'ozone. Available at: <http://www.insu.cnrs.fr>. (Accessed: 1st May 2018)
14. Riffault, V. Thesis: Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique. (Université d'Orléans, 2002).
15. Marie-Lise Chanin & Clerbaux, C. *Report: L'évolution de l'ozone atmosphérique Le point en 2015*.

- Institut de France, Académie des sciences* (2015).
16. Kleffmann, J. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *ChemPhysChem* **8**, 1137–1144 (2007).
 17. Airparif - Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France. *Report: Étude de la distribution spatiale des niveaux moyens d'ozone en période estivale dans le secteur de Rambouillet et dans la zone rurale sud-ouest de l'Île de France.* (2001).
 18. OMER7A: Outils numériques pour l'étude des sciences de l'environnement terrestre. WebPage: CFC, HCFC, HFC et chlorofluorocarbures. Available at: <http://omer7a.obs-mip.fr/mallette/fiches/CFC-et-HCFC-et-HFC-Chlorofluorocarbures>. (Accessed: 1st June 2018)
 19. Stemmler, I., Hense, I., Quack, B. & Maier-Reimer, E. Methyl iodide production in the open ocean. *Biogeosciences* **11**, 4459–4476 (2014).
 20. Jones, C. E. & Carpenter, L. J. Chemical destruction of CH₃I, C₂H₅I, 1-C₃H₇I, and 2-C₃H₇I in saltwater. *Geophys. Res. Lett.* **34**, 1–6 (2007).
 21. Ravishankara, A. R. & Lovejoy, E. R. Atmospheric lifetime, its application and its determination: CFC-substitutes as a case study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2159 (1994).
 22. Editors: Knepper, T. P. & T.Lange, F. *The Handbook of Environmental Chemistry, Editions: Springers.* **17**, (2012).
 23. Velders, G. J. M., Andersen, S. O., Daniel, J. S., Fahey, D. W. & McFarland, M. The importance of the Montreal Protocol in protecting climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, (2007).
 24. Moody, C. A., Wai Chi Kwan, Martin, J. W., Muir, D. C. G. & Mabury, S. A. Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: Liquid chromatography/tandem mass spectrometry and ¹⁹F NMR. *Anal. Chem.* **73**, 2200–2206 (2001).
 25. Kovalchuk, N. M. & Trybala, A. Fluoro- vs hydrocarbon surfactants : Why do they differ in wetting performance. *Adv. Colloid Interface Sci.* **210**, 65–71 (2014).
 26. Mecozzi, S., Fast, J. P., Perkins, M. G. & Pearce, R. A. Fluoropolymer-based emulsions for the intravenous delivery of sevoflurane. *Anesthesiology* **109**, 651–656 (2008).
 27. Schröder, H. F. & Meesters, R. J. W. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1082**, 110–119 (2005).
 28. Wang, S. *et al.* Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water: A critical review. *Chem. Eng. J.* **328**, 927–942 (2017).
 29. Rhoads, K. R., Janssen, E. M. L., Luthy, R. G. & Criddle, C. S. Aerobic biotransformation and fate of

- N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2873–2878 (2008).
30. Giesy, J. P. & Kannan, K. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 1339–1342 (2001).
 31. U.S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division. *Report: Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts.* (2003).
 32. Shinoda, K., Hato, M. & Hayashi, T. Physicochemical properties of aqueous solutions of fluorinated surfactants. *J. Phys. Chem.* **76**, 909–914 (1972).
 33. Pabon, M. & Corpart, J. M. Fluorinated surfactants : synthesis , properties , effluent treatment. *J. Fluor. Chem.* **114**, 149–156 (2002).
 34. Braithwaite, S. K. *et al.* Exposure Assessment and Risk Characterization for Perfluorooctanoate in Selected Consumer Articles. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3904–3910 (2005).
 35. Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. *Anses* 1–120 (2011).
 36. Prevedouros, Konstantinos; Cousins, Ian T.; Buck, Robert C., Korzeniowski, S. H. Critical Review Sources , Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 32–44 (2006).
 37. Organisation de coopération et de développement économiques. *Report of an OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors.* **11**, (2007).
 38. Armitage, J. M. *et al.* Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 9274–9280 (2009).
 39. Paul, A. G., Jones, K. C. & Sweetman, A. J. Article A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 386–392 (2009).
 40. OCDE:Organisation de coopération et de développement économiques. *Report: Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA.* **15**, (2006).
 41. Van Der Putte, I., Murín, M., van Velthoven, M. & Affourtit, F. Report by RPS advies: Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restriction. *R. Phot* 1–82 (2010).
 42. Lehmler, H. J. Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - A review. *Chemosphere* **58**, 1471–1496 (2005).

43. ANSES. *Etude des risques liés à l'utilisation des pesticides organochlorés et impact sur l'environnement et la santé humaine.* (2015).
44. Korea, S. & Plaza, S. Perfluorinated Acids in Air , Rain , Snow , Surface Runoff , and Lakes : Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 8328–8334 (2007).
45. Loos, R. *et al.* Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere* **71**, 306–313 (2008).
46. Loos, R. *et al.* Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* **44**, 4115–4126 (2010).
47. Du, Z. *et al.* Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents-A review. *J. Hazard. Mater.* **274**, 443–454 (2014).
48. ANSES. *Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine.* (2011).
49. Tang, C. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S. & Leckie, J. O. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7343–7349 (2006).
50. J.M Brignon. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs). (2015). Available at: <http://www.ineris.fr/substances/fr/>. (Accessed: 1st May 2018)
51. Loos, R., Wollgast, J., Huber, T. & Hanke, G. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 1469–1478 (2007).
52. Pistocchi, A. & Loos, R. A map of European emissions and concentrations of PFOS and PFOA. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 9237–9244 (2009).
53. Ahrens, L., Siebert, U. & Ebinghaus, R. Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, 1999-2008. *Chemosphere* **76**, 151–158 (2009).
54. O'Connell, S. G. *et al.* Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in juvenile loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) along the East Coast of the United States. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5202–5209 (2010).
55. Kwadijk, C., Korytár, P. & Koelmans, A. Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in the netherlands. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3746–3751 (2010).
56. Pan, Y., Shi, Y., Wang, Y., Cai, Y. & Jiang, G. Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China. *J. Environ. Monit.* **12**, 508–513 (2010).

57. Ravishankara, A. R., Solomon, S., Turnipseed, A. A. & Warren, R. F. Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species. *Science* **259**, 194–199 (1993).
58. Wallington, T. J. *et al.* Formation of C7F15COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 924–930 (2006).
59. Hurley, M. D. *et al.* Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: Reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A* **108**, 1973–1979 (2004).
60. Ellis, D. A. *et al.* Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3316–3321 (2004).
61. T. Nakayama *et al.* Atmospheric Chemistry of CF3CH=CH2 and C4F9CH=CH2: Products of the Gas-Phase Reactions with Cl Atoms and OH Radicals. *J. Phys. Chem. A* **111**, 909–915 (2007).
62. Young *et al.* Atmospheric chemistry of 4:2 fluorotelomer iodide (n-C4F9CH2CH2I): Kinetics and products of photolysis and reaction with OH radicals and Cl atoms. *J. Phys. Chem. A* **112**, 13542–13548 (2008).
63. Urs schenker *et al.* Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the arctic. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3710–3716 (2008).
64. Jonathan W martin *et al.* Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 373–380 (2004).
65. Furdui, V. I. *et al.* Temporal trends of perfluoroalkyl compounds with isomer analysis in lake trout from Lake Ontario (1979–2004). *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4739–4744 (2008).
66. Kudo, N., Iwase, Y., Okayachi, H., Yamakawa, Y. & Kawashima, Y. Induction of hepatic peroxisome proliferation by 8-2 telomer alcohol feeding in mice: Formation of perfluorooctanoic acid in the liver. *Toxicol. Sci.* **86**, 231–238 (2005).
67. Fasano, W. J. *et al.* Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol. Sci.* **91**, 341–355 (2006).
68. U.S. Environmental Protection Agency. Long-Chain Perfluorinated Chemicals (PFCs), Action Plan. 511–512 (2009). Available at: <https://www.epa.gov/>. (Accessed: 1st May 2018)
69. Wang, N. *et al.* Aerobic biotransformation of 14C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 531–538 (2005).
70. Wang, N. *et al.* Fluorotelomer alcohol biodegradation - Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7516–7528 (2005).
71. Murakami, M. *et al.* Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3480–3486 (2009).
72. Russell, M. H., Berti, W. R., Szostek, B. & Buck, R. C. Investigation of the biodegradation potential

- of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 800–807 (2008).
73. Olson, C. T. & Andersen, M. E. The Acute Toxicity of Perfluorooctanoic and Perfluorodecanoic in Male Rats and Effects on Tissue Fatty Acids. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **70**, 362–372 (1983).
 74. Jones, P. D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J. L. & Giesy, J. P. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* **22**, 2639–2649 (2003).
 75. Vandermotten, C. *et al.* Dietary in- take estimate for perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) and other perfluorocompounds (PFCs) in English retail foods following determination using standard addition LC-MS/MS. *Food Addit. Contam.* **27**, 530–545 (2010).
 76. Luebker, D. J., Hansen, K. J., Bass, N. M., Butenhoff, J. L. & Seacat, A. M. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology* **176**, 175–185 (2002).
 77. Renner, R. Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 154A–160A (2001).
 78. Wolf, C. J., Takacs, M. L., Schmid, J. E., Lau, C. & Abbott, B. D. Activation of mouse and human peroxisome proliferator-activated receptor alpha by perfluoroalkyl acids of different functional groups and chain lengths. *Toxicol. Sci.* **106**, 162–171 (2008).
 79. Shi, Z., Zhang, H., Liu, Y., Xu, M. & Dai, J. Alterations in gene expression and testosterone synthesis in the testes of male rats exposed to perfluorododecanoic acid. *Toxicol. Sci.* **98**, 206–215 (2007).
 80. Chang, S. C. *et al.* Thyroid hormone status and pituitary function in adult rats given oral doses of perfluorooctanesulfonate (PFOS). *Toxicology* **243**, 330–339 (2008).
 81. Chemical book. Available at: <http://www.chemicalbook.com/>. (Accessed: 1st June 2018)
 82. Hölzer, J. *et al.* Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environ. Health Perspect.* **116**, 651–657 (2008).
 83. Emmett, E. A. *et al.* Community Exposure to Perfluorooctanoate: Relationships Between Serum Concentrations and Exposure Sources. *Natl. Institutes Heal.* **48**, 759–770 (2011).
 84. Kato, K., Calafat, A. M. & Needham, L. L. Polyfluoroalkyl chemicals in house dust. *Environ. Res.* **109**, 518–523 (2009).
 85. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Drinking Water for Public consultation. (2016). Available at: <https://www.canada.ca/en/services/health.html>. (Accessed: 1st May 2018)
 86. Buck, R. C. *et al.* Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment : Terminology, Classification, and Origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **7**, 513–541 (2011).
 87. Giesy, J. P. & Kannan, K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.*

- 36**, 146A–152A (2002).
88. Olsen, G. W. *et al.* Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and other fluorochemicals in human blood. *Environ. Health Perspect.* **113**, 539–545 (2005).
 89. INERIS. WebPage: Portail substance chimique. (2017). Available at: <https://substances.ineris.fr>. (Accessed: 1st May 2018)
 90. US National library of medicine. Perfluorooctane sulfonic acid. *Hazardous Substance Data Bank* Available at: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>. (Accessed: 1st April 2018)
 91. European Food Safety Authority. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *EFSA J.* **653**, 1–131 (2008).
 92. Agence française de sécurité sanitaire des aliments. *Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif aux risques potentiels pour la santé humaine liés à la présence résiduelle d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dans les revêtements antiadhésifs des ustensiles de cuisson des aliments.* (2009).
 93. Shen, V.K., Siderius, D.W., Krekelberg, W.P., and Hatch, H.W., E. NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database Number 173, National Institute of Standards and Technology. Available at: <https://webbook.nist.gov/>. (Accessed: 1st May 2018)
 94. WebPage: Hazardous Substances Data Bank. *National Library of Medicine* Available at: <https://toxnet.nlm.nih.gov>. (Accessed: 1st May 2018)
 95. Fiche toxicologique. *Institut national de recherche et de sécurité* Available at: <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>. (Accessed: 1st April 2018)
 96. WebPage: La réglementation REACH. *Ministère de la transition écologique et solidaire* Available at: <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach>. (Accessed: 1st April 2018)
 97. Schrödinger, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).
 98. Schrödinger, E. Der stetige Übergang von der Mikro-zur Makromechanik. *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
 99. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
 100. Hartree Douglas Rayner. No Title. *Proc. Camb. Philol. Soc.* **24**, 89 (1928).
 101. Pauli, W. The connection between spin and statistics. *Phys. Rev.* **58**, 716–722 (1940).
 102. Lehec, H. Thesis: Spectroscopie Rydberg et excitation du coeur isolé d'atomes d'ytterbium ultra-froids. (Université Paris Saclay, 2018).
 103. Politzer, P. & Abu-Awwad, F. A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies. *Theor. Chem. Acc.* **99**, 83–87 (1998).
 104. Hamel, S., Duffy, P., Casida, M. E. & Salahub, D. R. Kohn-Sham orbitals and orbital energies:

- Fictitious constructs but good approximations all the same. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **123**, 345–363 (2002).
105. Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J. & Grynberg, G. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. (2001).
 106. Schober, H. Mesures des excitations par diffusion inélastique de neutrons. *Collect. Société française Neutron*. **10**, 159–336 (2010).
 107. Wang, L. S. & Wang, X. Bin. Probing Free Multiply Charged Anions Using Photodetachment Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **104**, 1978–1990 (2000).
 108. Valeur, B. *Book: Invitation à la fluorescence moléculaire*. (De Boeck, 2008).
 109. J. Berkowitz. *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*. (Academic Press, New-York, 1979).
 110. Adel TAABOUCHE. Thèse: Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser. (Université Mentouri Constantine Algérie, 2010).
 111. Lenci, F., Ghetti, F., Colombetti, G., Häder, D. & PS Song. Action Spectroscopy, Serie A: Life science. *Biophys. Photoreceptors Photomovements Microorg.* **211**, (1991).
 112. Baer, T. & Dunbar, R. C. Ion Spectroscopy: Where Did It Come From; Where Is It Now; and Where Is It Going? *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **21**, 681–693 (2010).
 113. March, R. E. & John F J Todd. *Book: Quadrupole ion trap mass spectrometry*. (2005).
 114. Marshall, A. G., Hendrickson, C. L. & Jackson, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrom. Rev.* **17**, 1–35 (1998).
 115. WebPage: MS/MS. Available at: <https://masse-spec.fr/>. (Accessed: 1st April 2018)
 116. Syka, J. E. P., Coon, J. J., Schroeder, M. J., Shabanowitz, J. & Hunt, D. F. Peptide and protein sequence analysis by electron transfer dissociation mass spectrometry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 9528–33 (2004).
 117. WebPage: Mass spectrometry laboratory. Available at: <http://www.mslab.ulg.ac.be>. (Accessed: 1st June 2018)
 118. Zubarev, R., Kelleher, N. L. & McLafferty, F. W. Electron capture dissociation of multiply charged protein cations. A nonergodic process. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3265–3266 (1998).
 119. Dehmelt, H. G. & Jefferts, K. B. Alignment of the H₂⁺ Molecular Ion by Selective Photodissociation. *Phys. Rev.* **125**, 1318–1322 (1962).
 120. Dunbar, R. C. Photodissociation of the CH₃Cl^{+/+} and N₂O^{+/+} cations. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4354–4358 (1971).
 121. Marr, G. V. Photoionization Processes in Gases. *Acad. Press. New-York* **28**, (1967).
 122. Lemaire, J. *et al.* Gas Phase Infrared Spectroscopy of Selectively Prepared Ions. *Phys. Rev. Lett.*

- 89**, 3–6 (2002).
123. Oomens, J., Sartakov, B. G., Meijer, G. & von Helden, G. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. *Int. J. Mass Spectrom.* **254**, 1–19 (2006).
 124. Williams, E. R. & McLafferty, F. W. 193 nm Laser Photoionization and photodissociation for Isomer Differentiation in Fourier-Transform Mass Spectrometry. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **1**, 361–365 (1990).
 125. Thompson, M. S., Cui, W. & Reilly, J. P. Fragmentation of singly charged peptide ions by photodissociation at $\lambda = 157$ nm. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 4791–4794 (2004).
 126. Antoine, R. & Dugourd, P. Visible and ultraviolet spectroscopy of gas phase protein ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16494 (2011).
 127. Site officiel du Synchrotron SOLEIL. Available at: www.synchrotron-soleil.fr. (Accessed: 1st June 2018)
 128. Nahon, L. *et al.* DESIRS: A state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508–520 (2012).
 129. Bizau, J. M. *et al.* A merged-beam setup at SOLEIL dedicated to photoelectron-photoion coincidence studies on ionic species. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **210**, 5–12 (2016).
 130. Milosavljević, A. R. *et al.* VUV synchrotron radiation: A new activation technique for tandem mass spectrometry. *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 174–178 (2012).
 131. Les techniques de l'ingénieur. Available at: www.techniques-ingenieur.fr/. (Accessed: 1st June 2018)
 132. Dole, M. *et al.* Molecular beams of macroions. *J. Chem. Phys.* **49**, 2240–2249 (1968).
 133. Iribarne, J. V. & Thomson, B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.* **64**, 2287–2294 (1976).
 134. Rohner, T. C., Lion, N. & Girault, H. H. Electrochemical and theoretical aspects of electrospray ionisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3056–3068 (2004).
 135. Robb, D. B., Covey, T. R. & Bruins, A. P. Atmospheric Pressure Photoionization : An Ionization Method for Liquid Chromatography - Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **72**, 3653–3659 (2000).
 136. Thermo scientific. *APPI Source - User Manual*. (2009).
 137. Schwartz, J. C., Senko, M. W. & Syka, J. E. P. A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13**, 659–669 (2002).
 138. Ecker, G., Lambropoulos, P., Sobelman, I. & Wather, H. *Atomic spectra and Radiative transitions*. Springer (1992).
 139. Kjeldsen, H. *et al.* Absolute measurements of photoionization cross-sections for ions. *Nucl.*

- Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **234**, 349–361 (2005).
140. Burrous, C. N., Lieber, A. J. & Zaviantseff, V. T. Detection efficiency of a continuous channel electron multiplier for positive ions. *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 1477–1481 (1967).
141. Scully, S. W. J. *et al.* Photoexcitation of a volume plasmon in C60 ions. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065503 (2005).
142. Kafle, B. P. *et al.* Absolute total photoionization cross section of C60 in the range of 25-120eV: Revisited. *J. Phys. Soc. Japan* **77**, 1–5 (2008).
143. Berkowitz, J. Sum rules and the photoabsorption cross sections of C60. *J. Chem. Phys.* **111**, 1446–1453 (1999).
144. Douix, S., Duflot, D., Cubaynes, D., Bizau, J.-M. & Giuliani, A. Photoionization of the Buckminsterfullerene Cation. *J. Phys. Chem. Lett.* 7–12 (2016). doi:10.1021/acs.jpcllett.6b02558
145. Reverchon, J. L., Lehoucq, G. & C. Lyoret. Performances and reliability of AlGaN based focal plane array for deep-UV imaging. *Sensors, Syst. Next-Generation Satell. XV* **8176**, (2011).
146. Schmidt, M., Baldrige, K., Boatz, J., Elbert, S. & M Gordon. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem* **14**, 1347–1363 (1993).
147. Kendall, R. A., Dunning, T. H. & Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).
148. Castro, A. *et al.* Octopus: A tool for the application of time-dependent density functional theory. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 2465–2488 (2006).
149. Alti, D. & Chimiche, S. Theoretical study of the valence and core photoemission spectra of C 60. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4481–4487 (2001).
150. Seifert, G., Gutierrez, R. & Schmidt, R. Ionization energies and Coulomb explosion of highly charged C60. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **211**, 357–362 (1996).
151. Caldwell, K. A., Giblin, D. E. & Gross, M. L. High-Energy Collisions of Fullerene Radical Cations with Target Gases: Capture of the Target Gas and Charge Stripping of C60.+ , C70.+ , and C84.+ . *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3743–3756 (1992).
152. McElvany, S. W., Ross, M. M. & Callahan, J. H. Characterization of Fullerenes by Mass Spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **25**, 162–168 (1992).
153. Malloci, G., Joblin, C. & Mulas, G. On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Phys.* **332**, 353–359 (2007).
154. De Giovannini, U., Larsen, A. H. & Rubio, A. Modeling electron dynamics coupled to continuum states in finite volumes with absorbing boundaries. *Eur. Phys. J. B* **88**, 1–12 (2015).
155. Baral, K. K. *et al.* Photoionization and photofragmentation of the C60+ molecular ion. *Phys. Rev. A* **93**, 1–7 (2016).

156. Thissen, R. *et al.* Photoionization cross section of Xe⁺ ion in the pure 5p⁵ P_{3/2} ground level. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008).
157. Bizau, J. M. *et al.* Photoionization of atomic and molecular positively charged ions. *J. Phys. Conf. Ser.* **399**, (2012).
158. Orlando, J. J., Burkholder, B., Mckeen, A. & Avishankara, A. R. P. Atmospheric Fate of Several Hydrofluoroethanes and Hydrochloroethanes: 2 . UV Absorption Cross Sections and Atmospheric Lifetimes. **96**, 5013–5023 (1991).
159. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functio. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215–241 (2008).
160. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1988).
161. Arsenault, G., McAlees, A., McCrindle, R. & Riddell, N. Analysis of perfluoroalkyl anion fragmentation pathways for perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates during liquid chromatography/tandem mass spectrometry: Evidence for fluorine migration prior to secondary and tertiary fragmentation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* (2007).
162. Hori, H. *et al.* Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6118–6124 (2004).
163. Simons, J. Molecular anions. *J. Phys. Chem. A* **112**, 6401–6511 (2008).
164. Chen, J., Zhang, P. yi & Lui, J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *J. Environ. Sci.* **19**, 387–390 (2007).
165. Martin, R. L. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.* **118**, 4775–4777 (2003).
166. Liu, J., Qu, R., Wang, Z., Mendoza-Sanchez, I. & Sharma, V. K. Thermal- and photo-induced degradation of perfluorinated carboxylic acids: Kinetics and mechanism. *Water Res.* **126**, 12–18 (2017).
167. Bera, P., Horný, L. & Schaefer, H. F. Cyclic perfluorocarbon radicals and anions having high global warming potentials (GWPs): Structures, electron affinities, and vibrational frequencies. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6692–6702 (2004).
168. OCDE: Organisation de coopération et de développement économiques - Environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals pesticides and biotechnology. *Report: Co-operation on existing chemicals, hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) et ses sels.* (2002).
169. Lyon, P. A., Tomer, K. B. & Gross, M. L. Fast Atom Bombardment and Tandem Mass Spectrometry

- for Characterizing Fluoroalkanesulfonates. *Anal. Bioanal. Chem.* **57**, 2984–2989 (1985).
170. Limão Vieira, P., Eden, S., Kendall, P. A., Mason, N. J. & Hoffmann, S. V. VUV photo-absorption cross-section for CCl₂F₂. *Chem. Phys. Lett.* **364**, 535–541 (2002).
171. Nasa panel for Data evaluation. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 12, NASA, Jet Propulsion Laboratory. *JPL Publ.* **97-4**, 278 (1997).
172. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **61**, 126–148 (1930).
173. Knowles, P. *et al.* Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules. *Mod. Methods Algorithms Quantum Chem.* **1**, 69–151 (2000).
174. Lawrence, M. Book review. *Heal. Promot. J. Aust.* **17**, 153–154 (2006).
175. P. Hohenberg & W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **7**, 1912–1919 (1973).
176. Heisenberg, W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Phys.* **43**, 172–198 (1927).
177. Orio, M. *Thesis: Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre.* (2007).
178. Latévi Max Lawson & Mark E Casida. DFT et TDDFT pour la Modélisation des Commutateurs Optomagnétiques. *Cornel Univ. Libr. - Condens. matter* 1–19 (2012).
179. David Antonio De vito. *Thesis: Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique.* (Université de Genève, 2003).
180. Langreth, D. C. & Perdew, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* **21**, (1980).
181. Rabilloud, F. Les méthodes ab-initio Hartree-Fock et post-Hartree-Fock, Les méthodes DFT et td-DFT.
182. Sousa, S. F., Fernandes, P. A. & Ramos, M. J. General performance of density functionals. *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439–10452 (2007).
183. Barone, V. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach . Benchmark computations for diatomic molecules containing H , B , C , N , O , and F atoms. *Chem. Phys. Lett.* **2614**, (1994).
184. Wodrich, M. D., Corminboeuf, C. & Schleyer, P. V. R. Systematic errors in computed alkane energies using B3LYP and other popular DFT functionals. *Org. Lett.* **8**, 3631–3634 (2006).
185. Ullrich, C. A. & College, H. Time-dependent density-functional theory. *Oxford Univ. Press* (2008).

Titre : Caractérisation de perfluorocarbones (C_xF_y , PFCs) par spectrométrie de masse et spectroscopie VUV

Mots clés : Perfluorocarbones, chimie atmosphérique, spectroscopie d'ions, section efficace absolue, spectrométrie de masse

Résumé : Les composés perfluorés possèdent des propriétés à la fois hydrophobes et lipophobes et sont commercialisés depuis les années 1950. Ils ont été depuis largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Cependant, il s'agit de composés persistants, bioaccumulatifs, avec de grandes durées de vie atmosphérique. Ces espèces sont considérées comme de puissants gaz à effet de serre, et seraient principalement dégradées par photolyse, dans la haute atmosphère. Un travail de caractérisation physicochimique de deux composés perfluorés, le PFOA et le PFOS, produits de dégradation ultime des composés perfluorés les plus utilisés, a été réalisé. Des expériences de spectroscopie VUV et spectrométrie de masse ont permis d'identifier les voies de relaxation de ces composés après photoactivation. Une méthodologie par couplage rayonnement synchrotron/spectrométrie de masse permettant la mesure de sections efficaces absolues a été développée puis appliquée aux composés d'intérêt. Ces mesures ont ensuite été reliées à leur taux de photolyse et durées de vie atmosphérique selon l'altitude.

Title : Characterization of perfluorocarbons (C_xF_y , PFCs) by mass spectrometry and VUV spectroscopy

Keywords : perfluorocarbons, atmospheric chemistry, ion spectroscopy, absolute cross section, mass spectrometry

Abstract : Perfluorocarbons compounds have both hydrophobic and lipophobic properties. They have been manufactured since the 1950s, and widely used in many industrial applications. However, they are persistent, bioaccumulative compounds with long atmospheric lifetimes. They are considered to be potent greenhouse gases, and are supposed to be mainly degraded by photolysis in the upper atmosphere. A work of physicochemical characterization of two perfluorinated compounds was realized on the PFOA and PFOS. They have been found to be the final compounds of degradation of the majority of perfluorinated compounds. VUV spectroscopy and mass spectrometry experiences have been undertaken to identify their relaxation pathways after photoactivation. A methodology based on the coupling of synchrotron radiation and mass spectrometry was developed to perform absolute cross section measurements and was applied to the compounds of interest. These measurements have been used to determine their photolysis rates and atmospheric lifetimes according to the altitude.

