



**HAL**  
open science

# Croissance moléculaire induite dans les agrégats d'hydrocarbures linéaires par la collision avec des ions et des électrons

Suvasthika Indrajith

► **To cite this version:**

Suvasthika Indrajith. Croissance moléculaire induite dans les agrégats d'hydrocarbures linéaires par la collision avec des ions et des électrons. Chimie théorique et/ou physique. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC201 . tel-03141949

**HAL Id: tel-03141949**

**<https://theses.hal.science/tel-03141949>**

Submitted on 15 Feb 2021

**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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Croissance moléculaire induite dans les agrégats d'hydrocarbures linéaires par la collision avec des ions et des électrons**

Présentée et soutenue par  
**Suvasthika INDRAJITH**

Thèse soutenue publiquement le 12/10/2020  
devant le jury composé de

M. LUDOVIC BIENNIER	Chargé de recherche HDR, CNRS	Rapporteur du jury
M. MATHIEU GISSELBRECHT	Professeur associé, Université de Lund - Suède	Rapporteur du jury
M. LAMRI ADOUI	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Président du jury
Mme SÉVERINE BOYE-PERONNE	Professeur des universités, Université Paris-Saclay	Membre du jury
M. SERGIO DIAZ-TENDERO	Maître de conférences, Université Autonome de Madrid - Espagne	Membre du jury
M. BRUNO MANIL	Professeur des universités, Université Paris 13 Paris-Nord	Membre du jury
Mme DEBORA SCUDERI	Maître de conférences HDR, Université Paris 11 Paris-Sud	Membre du jury
M. PATRICK ROUSSEAU	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par PATRICK ROUSSEAU, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE







*À mes parents,  
ma sœur et mon frère*



*À la mémoire de mes oncles  
Rasan periyappa et  
Anbu periyamaama*



*A' Thanushan*





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Contexte</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction générale . . . . .	1
1.1.1	Le milieu interstellaire : une usine chimique ? . . . . .	3
1.2	L'atmosphère de Titan . . . . .	4
1.2.1	Composition de l'atmosphère de Titan . . . . .	7
1.3	Les hydrocarbures linéaires . . . . .	10
1.3.1	Les différentes familles d'hydrocarbures . . . . .	10
1.3.1.1	La famille des alcanes . . . . .	11
1.3.1.2	La famille des alcènes . . . . .	11
1.3.1.3	La famille des alcynes . . . . .	12
1.3.2	Propriétés générales de l'aromaticité . . . . .	12
1.4	Croissance moléculaire . . . . .	14
1.4.1	Croissance moléculaire dans les agrégats . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Processus énergétiques lors de l'interaction avec les molécules en phase gazeuse</b>	<b>19</b>
2.1	Relaxation d'un système moléculaire . . . . .	19
2.2	Processus collisionnel avec les ions . . . . .	22
2.2.1	Processus d'échange de charge . . . . .	22
2.2.2	Régime de vitesse . . . . .	24
2.2.3	Transfert d'énergie dans le système . . . . .	26
2.3	Processus collisionnel avec des électrons . . . . .	35
2.4	Résumé . . . . .	39

<b>3</b>	<b>Méthode expérimentale</b>	<b>41</b>
3.1	Dispositif expérimental COLIMACON . . . . .	42
3.1.1	Production des faisceaux projectiles . . . . .	44
3.1.1.1	Source d'ion de type ECR et accélérateur ARIBE . . . . .	45
3.1.1.2	Source d'ion de type canon à ions . . . . .	48
3.1.2	Production des faisceaux cibles . . . . .	51
3.1.2.1	Source d'agrégation gazeuse . . . . .	52
3.1.2.2	Molécules isolées . . . . .	57
3.2	Spectromètre de masse . . . . .	60
3.2.1	Zone d'extraction . . . . .	64
3.2.2	Zone de vol libre . . . . .	65
3.2.3	Zone de détection . . . . .	67
3.3	Système d'acquisition et traitement des données . . . . .	69
3.3.1	Chaîne électronique et traitement du signal . . . . .	69
3.3.1.1	Pulsation des tensions . . . . .	70
3.3.1.2	Extraction retardée . . . . .	72
3.3.2	Spectres TOF et masse . . . . .	75
3.3.2.1	Acquisition des spectres . . . . .	75
3.3.2.2	Calibration en masse . . . . .	76
3.3.2.3	Mesure en coïncidence . . . . .	78
3.4	Dispositif expérimental CluB . . . . .	81
3.5	Résumé . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>87</b>
4.1	Étude de la croissance moléculaire influencée par différentes familles d'hydrocarbures linéaires . . . . .	90
4.1.1	Un alcyne : Acétylène . . . . .	90
4.1.2	Un alcène : Buta-1,3-diène . . . . .	93
4.1.3	Un alcane : <i>n</i> -Butane . . . . .	97
4.1.4	Comparaison entre les alcènes et les alcanes . . . . .	99
4.2	Étude de la croissance moléculaire avec différents projectiles . . . . .	100

4.2.1	Interaction du système avec différents ions . . . . .	101
4.2.2	Interaction du système avec des électrons . . . . .	105
4.2.3	Comparaison des projectiles ions et électrons . . . . .	106
4.2.4	Stabilisation des agrégats anioniques par vibration des électrons	110
<b>5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>113</b>
5.1	Conclusions . . . . .	113
5.1.1	Influence de la structure chimique . . . . .	114
5.1.2	Influence du projectile . . . . .	114
5.2	Perspectives . . . . .	115
5.2.1	Avec les photons... . . . . .	115
5.2.2	Avec 3 atomes de carbone... . . . .	115
5.2.3	Et la théorie? . . . . .	116
	<b>Bibliographie</b>	<b>117</b>



# Chapitre 1

## Contexte

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1.1	Le milieu interstellaire : une usine chimique?	3
<b>1.2</b>	<b>L'atmosphère de Titan</b>	<b>4</b>
1.2.1	Composition de l'atmosphère de Titan	7
<b>1.3</b>	<b>Les hydrocarbures linéaires</b>	<b>10</b>
1.3.1	Les différentes familles d'hydrocarbures	10
1.3.1.1	La famille des alcanes	11
1.3.1.2	La famille des alcènes	11
1.3.1.3	La famille des alcynes	12
1.3.2	Propriétés générales de l'aromaticité	12
<b>1.4</b>	<b>Croissance moléculaire</b>	<b>14</b>
1.4.1	Croissance moléculaire dans les agrégats	15

---

## 1.1 Introduction générale

L'imagination et l'intelligence de l'Homme combinées lui ont permis d'émettre plusieurs idées afin de satisfaire sa curiosité grandissante et trouver des réponses aux nombreuses questions. Du Big Bang à la théorie de la Terre plate, les idées sont nombreuses mais le manque de réponses a poussé les scientifiques à explorer l'Univers

toujours plus loin. D'où vient-on ?

Les lois fondamentales de la chimie sont perçues comme étant universelles, c'est-à-dire qu'elles sont les mêmes dans n'importe quelle partie de l'Univers. Cherchant ainsi à déterminer si la vie a évolué ailleurs dans l'Univers, nous devons chercher à comprendre les origines chimiques de la vie.

En explorant les origines de la vie, nous sommes confrontés à l'une des deux possibilités : soit les molécules de la vie ont été assemblées sur Terre, soit les éléments constitutifs de la vie ont été formés dans un contexte astrochimique plus général qui a abouti à la naissance du système solaire.

Dans les années 1950, lors d'une expérience pionnière, Stanley Miller et son étudiant Harold Urey ont suggéré que les molécules de la vie pourraient avoir été formées dans l'atmosphère de la Terre primitive [1].

En plaçant un mélange de méthane, d'ammoniac, de dihydrogène et d'eau dans un ballon - un mélange supposé être représentatif des composés chimiques présents dans l'atmosphère de la Terre primitive - ils font passer un courant électrique continu à travers le système afin de simuler la foudre et les orages, considérés comme étant des phénomènes courants sur la Terre primitive. Après avoir « tourné » cette décharge pendant une semaine, ils s'aperçoivent que 10 à 15% des molécules carbonées ont été converties en de nouvelles espèces organiques incluant 2% des composés transformés en acides aminés, ces derniers servant à la formation des protéines biologiques. Ces expériences ont démontré de manière concluante que des composés moléculaires, tels que les acides aminés, qui sont essentiels à la vie cellulaire, pouvaient être fabriqués relativement facilement en fournissant de l'énergie à une « soupe chimique ».

Cependant, on sait aujourd'hui que l'expérience d'Urey-Miller n'est pas une bonne représentation des conditions de la Terre primitive. Donc si ces composés n'ont pas été formés sur Terre, d'où viennent-ils ? Peut-être sont-ils formés dans l'espace, dans le cadre du cycle de vie des planètes et des étoiles ?

### 1.1.1 Le milieu interstellaire : une usine chimique ?

Le milieu interstellaire (ISM) est une région de l'espace située entre les étoiles, d'apparence sombre puisque le gaz et la poussière présents dans ces régions absorbent la lumière des étoiles derrière eux. Cependant, ces régions ont de très faibles densités (ayant un vide plus poussé que ceux que l'on peut produire artificiellement sur la surface de la Terre). Grâce aux dernières observations astronomiques, nous savons aujourd'hui que le milieu interstellaire est riche en molécules chimiques comportant une variété de molécules, allant de la plus petite diatomique  $H_2$  jusqu'aux complexes carbonnés tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les fullerènes ( $C_{60}$ ) en passant par des molécules prébiotiques (comme par exemple la glycine).

2 atomes	CS	CH <sub>2</sub>	CCP	HNCO	I-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	I-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	9 atomes	CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>2</sub> OH (2020)
H <sub>2</sub>	HF	HCN	AlOH	HNCS	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> *	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H	12 atomes
AlF	HD	HCO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	HOCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CCN	CH <sub>3</sub> CN	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	c-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> *
AlCl	FeO?	HCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>3</sub> NC	H <sub>2</sub> CCHOH (?)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
C <sub>2</sub> **	O <sub>2</sub>	HCS <sup>+</sup>	KCN	H <sub>2</sub> CN	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
CH	CF <sup>+</sup>	HOC <sup>+</sup>	FeCN	H <sub>2</sub> CS	HC <sub>2</sub> NC	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>3</sub> NCO	HC <sub>2</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>
CH <sup>+</sup>	SiH?	H <sub>2</sub> O	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	HCOOH	HC <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H	>12 atomes
CN	PO	H <sub>2</sub> S	TiO <sub>2</sub>	c-SiC <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CNH	HC <sub>2</sub> CHO	HOCH <sub>2</sub> CN (2019)	CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> *
CO	AlO	HNC	C <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> CHO	HCCCHNH (2020)	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	C <sub>70</sub> *
CO <sup>+</sup>	OH <sup>+</sup>	HNO	Si <sub>2</sub> C	C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> NCN	C <sub>3</sub> N	HC <sub>4</sub> NC (2020)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>60</sub> **
CP	CN <sup>-</sup>	MgCN	HS <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	HNC <sub>3</sub>	I-HC <sub>4</sub> H*	8 atomes	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH(?)	c-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
SiC	SH <sup>+</sup>	MgNC	HCS	HCNO	SiH <sub>4</sub> *	I-HC <sub>4</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> NHCHO	
HCl	SH	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	HSC	HOCN	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	HC(O)OCH <sub>3</sub>	HC <sub>2</sub> O	
KCl	HCl <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> O	NCO	HSCN	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CCNH (?)	CH <sub>3</sub> COOH	10 atomes	
NH	TiO	NaCN	CaNC (2019)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HC(O)CN	C <sub>6</sub> N <sup>-</sup>	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	
NO	ArH <sup>+</sup>	OCS	4 atomes	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	HNCNH	HNCHCN	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	
NS	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	c-C <sub>3</sub> H	HMgNC	CH <sub>3</sub> O	SiH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> OHCHO	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	
NaCl	NO <sup>?</sup>	c-SiC <sub>2</sub>	I-C <sub>3</sub> H	HCCO	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> S	I-HC <sub>6</sub> H*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	
OH	NS <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> *	C <sub>2</sub> N	CNCN	H <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup>	MgC <sub>4</sub> H (2019)	CH <sub>2</sub> CHCHO(?)	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> O	
PN	HeH <sup>+</sup> (2019)	NH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O	HONO (2019)	NCCNH <sup>+</sup>	HC <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (2020)	CH <sub>2</sub> CCHCN	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OH	
SO	3 atomes	H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (*)	C <sub>3</sub> S	MgC <sub>2</sub> H (2019)	CH <sub>3</sub> Cl	7 atomes	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CN	11 atomes	
SO <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> *	SiCN	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> *	5 atomes	MgC <sub>3</sub> N (2019)	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> CHNH	HC <sub>3</sub> N	* détectée par spectre rotation-vibrationnel
SiN	C <sub>2</sub> H	AiNC	NH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> *	NH <sub>2</sub> OH (2020)	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H	
SiO	C <sub>2</sub> O	SiNC	HCCN	C <sub>4</sub> H	6 atomes	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> NC(O)NH <sub>2</sub> (2019)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO	
SiS	C <sub>2</sub> S	HCP	HCNH <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> Si	C <sub>5</sub> H	HC <sub>2</sub> N	HCCCH <sub>2</sub> CN (2020)	CH <sub>3</sub> OCl(O)CH <sub>3</sub>	** détectée par spectroscopie électronique

FIGURE 1.1 – Molécules détectées dans le milieu interstellaire (à partir de 10/2020).  
Tableau tiré de la référence [2].

La conception que les blocs de construction moléculaire de la vie ont pu être formés dans l'espace est intrigante vu que ces régions semblent être des endroits plutôt improbables pour le développement chimique. L'ISM est froid (température de 10 à 30 K) et « vide » avec des pressions plus faible que  $10^{-12}$  Torr. Ainsi la probabilité d'une collision entre deux composés étant très faible dans de telles conditions de température et de pression, le « taux de réaction » attendu est très faible.

Néanmoins, la détection de molécules dans l'ISM montre clairement que ce sont

des zones chimiquement actives. La solution à ce paradoxe est que la chimie dans ces milieux est quelque peu différente par rapport à la chimie conventionnelle que l'on observe sur Terre, en particulier, elle peut être induite par les rayonnements ionisants.

- Le milieu interstellaire contient plusieurs sources de radiations. Elles peuvent être :
- de la lumière (des photons) produite par les étoiles où les rayons ultra-violets sont les plus importants à induire la chimie ;
  - des rayons cosmiques : des ions de haute énergie avec environ 89% de protons, 10% de noyaux d'hélium (particule  $\alpha$ ) et 1% d'éléments lourds ;
  - des rayons gamma et X, ces derniers souvent considérés comme la signature des étoiles à neutrons ;
  - et des électrons.

NB : Il semblerait que la plupart des rayons cosmiques galactiques dérivent leur énergie depuis les explosions de supernovas, qui se déroulent approximativement tous les 50 ans dans notre galaxie.

Ces sources de radiation apportent de l'énergie aux systèmes moléculaires et contribuent en grande partie aux processus d'ionisation, de fragmentation, d'isomérisation et sont responsables de la réactivité observée dans l'espace.

De plus, ces sources de radiation peuvent pénétrer des atmosphères planétaires comme celle de Titan, induisant sur leur passage des réactions physico-chimiques responsables de la composition riche de leur atmosphère.

## 1.2 L'atmosphère de Titan

Titan est considéré comme le joyau du système saturnien, un monde glacé chargé avec des matières organiques et enveloppé dans une brume orange. Dûe en grande partie aux découvertes de la mission Cassini-Huygens, envoyée vers le système de Saturne en 1997 et terminée en 2019, notre connaissance de Titan s'est considérablement approfondie, et cette lune est désormais considérée comme l'une des meilleures cibles de l'étude de la physico-chimie à l'échelle planétaire [3, 4].

Un radar imageur, avec imagerie infrarouge (IR) à travers les fenêtres de méthane

de l'atmosphère épaisse, a révélé une riche mosaïque de surface, provenant de chaînes de montagnes et des dunes jusqu'à des canaux de liquide composés de méthane et d'éthane, et de lacs identifiés dans les régions polaires (voir Figure 1.2).

Titan est le seul autre monde en dehors de la Terre dans notre système solaire où les conditions de pression et de température permettent un actif hydrologique (également appelé « hydrologique » ou cycle « méthanologique ») ainsi que la présence permanente de liquide à la surface [5]. Cependant, dans ce monde exotique, le méthane et l'éthane prennent la place de l'eau, formant des nuages qui précipitent à la surface pour produire des lacs, tandis que la glace d'eau permet de former la croûte et éventuellement se mélange à l'ammoniaque sous forme de boue dans les éruptions cryovolcaniques.

Les sources d'énergie exogènes et endogènes déclenchent des réactions chimiques (photolyse, radiolyse) dans l'atmosphère produisant des gaz d'hydrocarbures et des nitriles, qui se développent par une variété de mécanismes en particules d'aérosol solides qui tombent à la surface. Le résultat final est un placage de matière organique recouvrant presque tout l'extérieur de Titan [6].

D'un point de vue chimique, l'aspect le plus intéressant de Titan est son inventaire riche de composés carbonés et organiques complexes. Le gaz et les aérosols dans l'atmosphère sont connus depuis un certain temps [8, 9] et grâce aux découvertes récentes des dunes sur la surface [10, 11] et des lacs liquides d'éthane et de méthane [12, 13], il est possible d'ajouter également des phases solides et liquides à cet inventaire. La brume joue un rôle important dans le transfert des rayonnements dans l'atmosphère de Titan, produisant un effet anti-serre qui refroidit la surface. Les aérosols formés peuvent agir comme un puit d'atomes de carbone et d'azote. Par ailleurs, les aérosols considérés comme étant une source importante de dépôt de particules sur la surface, la composition de la brume permet de comprendre la chimie qui peut s'y produire. L'évolution de l'atmosphère de Titan est intégralement couplée à l'évolution de sa surface et les processus géophysiques sous-jacents, donc en étudiant la chimie de l'atmosphère et de la surface, on peut comprendre le système chimique de Titan.

Lors de cette mission Cassini-Huygens, la présence de HAP a été détectée dans la haute atmosphère de Titan par des mesures de spectrométrie de masse [14] et de

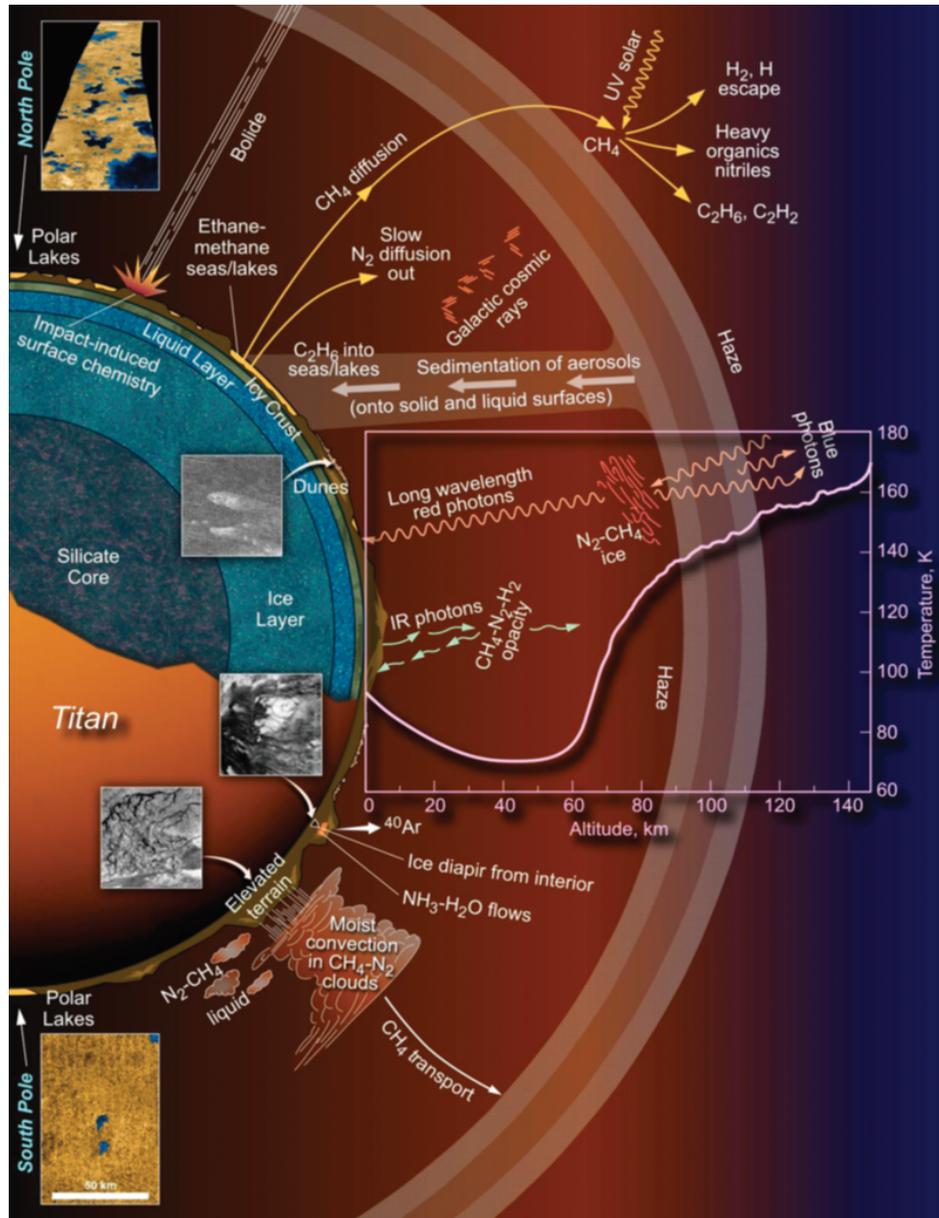


FIGURE 1.2 – Diagramme complexe de l’environnement de Titan. Les processus dans l’atmosphère, les lacs, la surface et la sous-surface sont intrinsèquement liés. Image tirée de la référence [7].

spectroscopie infrarouge [15]. La présence d'ions oxygène d'une énergie de l'ordre du keV issus du vent solaire ( $O^{5+}$ )[16] ou formés dans la magnétosphère de Saturne ( $O^+$ ) [17] peut induire des processus de croissance et donc se révéler importante pour la physicochimie de Titan.

### 1.2.1 Composition de l'atmosphère de Titan

Selon des données récentes récoltées et analysées par le *Cassini Composite Infrared Spectrometer* (CIRS), l'atmosphère de Titan est principalement composée de diazote ( $N_2$ ) à 94 - 98%, de méthane ( $CH_4$ ) à 1.8 - 6.0% et de dihydrogène ( $H_2$ ) à 0,1 - 0,2% (voir Table 1.1 et figures 1.3 et 1.4). Il présente également des composés nitriles, oxygénés comme le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), de l'argon, et surtout des hydrocarbures linéaires comme l'éthane, l'acétylène, le propane, l'éthylène, le méthylacétylène, le diacétylène, le benzène mais aussi des aérosols.

Gaz	Pourcentage %
Diazote $N_2$	94 - 98
Méthane $CH_4$	1,8 - 6,0
Dihydrogène $H_2$	0,1 - 0,2
Argon $^{40}Ar$	0,0005

TABLE 1.1 – Composition de l'atmosphère de Titan.

La chimie de l'atmosphère de Titan est conduite par la photolyse du méthane dans la thermosphère (distance entre 600 et 1200 km d'altitude) et des réactions catalytiques dans la stratosphère (entre 100 et 300 km d'altitude), mais aussi par dissociation du diazote due aux photons UV et aux électrons énergétiques. L'éthane ( $C_2H_6$ ) est l'hydrocarbure le plus abondant après le méthane et le cyanure d'hydrogène (HCN) est le nitrile dominant.

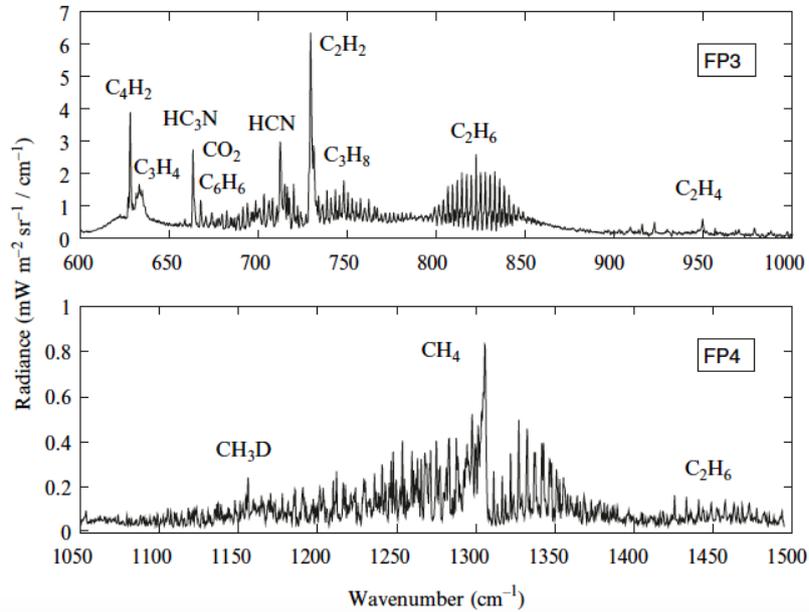


FIGURE 1.3 – Une moyenne des spectres de Cassini / CIRS enregistrés à 100–200 km d'altitude et hautes latitudes nordiques, montrant l'émission caractéristique de divers hydrocarbures et nitriles. Tiré de la référence [18].

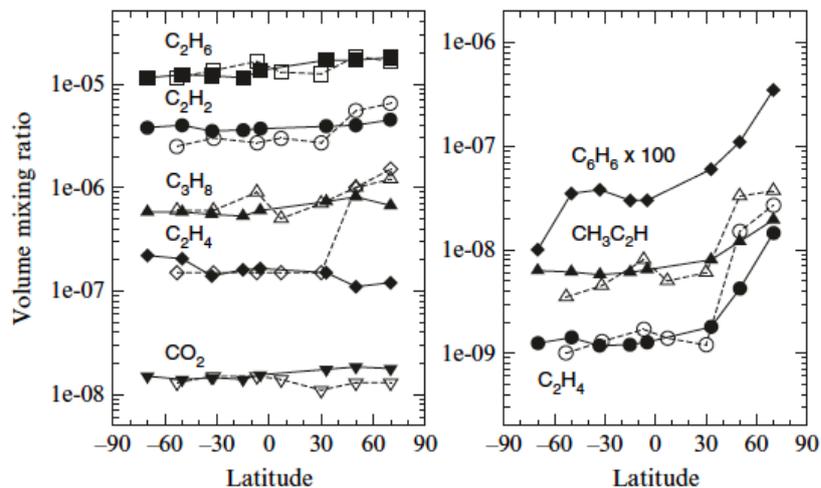


FIGURE 1.4 – Variation méridionale de la composition dans la basse stratosphère (à environ 120 km). Les symboles pleins et les lignes pleines représentent les données de Cassini/Spectres CIRS (2005). Les symboles vides et les lignes pointillées correspondent aux mélanges dérivés des données obtenues par Voyager 1 (1980). Tiré de la référence [18])

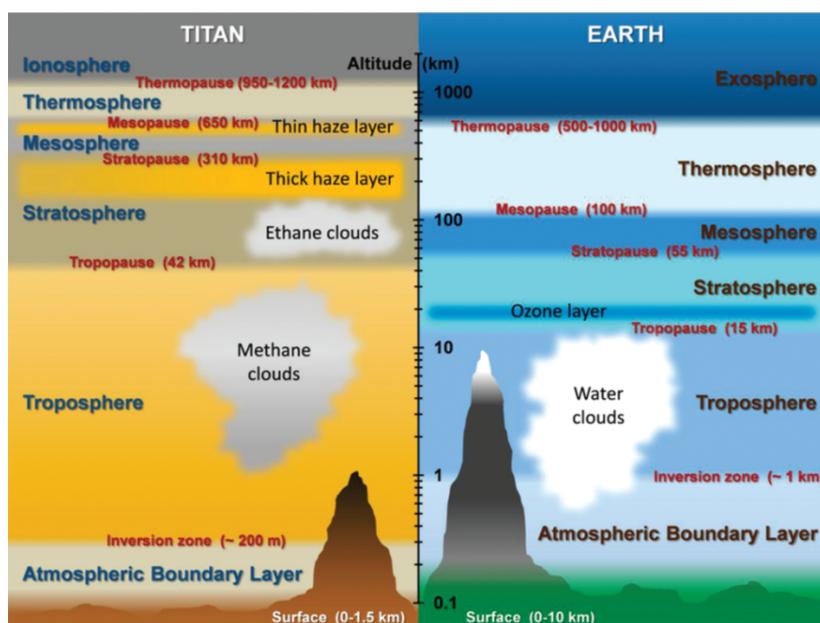


FIGURE 1.5 – Comparaison des profils verticaux des atmosphères de Titan et de la Terre. À noter qu'il y a des similitudes de stratification (couche limite atmosphérique, troposphère, stratosphère, etc.) et la présence de nuages, par contre l'atmosphère de Titan est plus étendue en raison de la faible gravité comparé à celle de la Terre.

Figure adaptée de la référence [19].

Les rayonnements Ultra-Violet (VUV) à petite longueur d'onde ( $<155$  nm) sont absorbés par le méthane et forme des radicaux qui conduisent à des hydrocarbures légers. L'état excité de l'atome d'azote issu de la dissociation de  $N_2$  (au-dessus de 700 km) réagit avec les hydrocarbures pour former des nitriles [20] (voir figure 1.5). À des altitudes intermédiaires ( $\sim 520$  km), les photons des UV à grande longueur d'onde ( $>155$  nm) provoquent la photolyse des hydrocarbures légers, en formant des hydrocarbures lourds comme des HAP et des matières organiques plus complexes situées dans un couche de brume détachée [20]. À basse altitude (entre 400 - 500 km), la chimie de surface des particules domine et les aérosols réagissent directement avec les radicaux en phase gazeuse [21]. Cette photochimie complexe est responsable de la brume située dans la stratosphère, comportant plusieurs couches de brume « détachées » jusqu'au dessus d'une centaines de kilomètres [22]. Les aérosols agissent comme noyaux de condensation pour les espèces condensables dans la troposphère (42 km et moins), y compris le cyanure d'hydrogène et le méthane, puisqu'ils tombent à la surface [23, 24].

## 1.3 Les hydrocarbures linéaires

Un hydrocarbure est tout d'abord un système formé seulement à partir de carbone et d'hydrogène. Dans cette thèse le but étant d'étudier la formation de produits de croissance dans des agrégats d'hydrocarbures linéaires, les composés utilisés dans cette thèse sont les hydrocarbures d'éthyne, communément appelé acétylène ( $C_2H_2$  - 26 u), buta-1,3-diène ( $C_4H_6$  - 54 u) et *n*-butane ( $C_4H_{10}$  - 58 u) présentés à la figure 1.6.

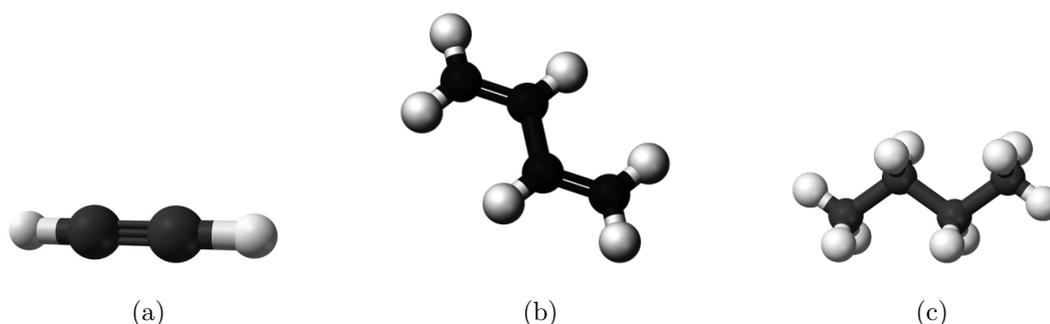


FIGURE 1.6 – Structures moléculaires d'acétylène (à gauche), de buta-1,3-diène (au centre) et de *n*-butane (à droite).

Comme le montrent les structures (figure 1.6), ce sont des composés aliphatiques linéaires. Ces derniers sont des hydrocarbures à chaîne ouverte qui n'ont aucune ramification, ni cycle.

### 1.3.1 Les différentes familles d'hydrocarbures

On retrouve plusieurs familles d'hydrocarbures. Dans ce contexte, on a choisi d'étudier une molécule de chaque famille. L'acétylène fait partie de la famille des alcynes comportant une liaison triple entre les deux seuls atomes de carbone. Ensuite, le buta-1,3-diène fait partie de la famille des alcènes ayant deux liaisons doubles carbone-carbone. Tandis que le dernier composé, *n*-butane, fait partie de la famille des alcanes n'ayant que des liaisons simples. Les alcanes sont des hydrocarbures saturés alors que les alcènes et les alcynes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'une ou plusieurs liaisons  $\pi$  entre deux atomes de carbone.

### 1.3.1.1 La famille des alcanes

La famille des alcanes a pour formule chimique  $C_nH_{2n+2}$  avec  $n$  un entier naturel non nul. Les hydrocarbures faisant partie de cette famille ne sont liés que par des liaisons simples de type  $\sigma$  où les atomes de carbone sont reliés à un nombre maximal d'atomes d'hydrogène, d'où le nom de « saturé ». La liaison simple est une des liaisons covalentes les plus fortes. En effet, l'énergie de dissociation de cette liaison est de 348 kJ/mol soit environ 3.6 eV, contre 250 kJ/mol pour la liaison de type  $\pi$ , ce qui lui permet d'être une liaison plus forte que la liaison  $\pi$ . La distance inter-atomique entre deux atomes de carbone dans un alcane linéaire est de 1.54 Å où chaque atome de carbone est hybridé  $sp^3$ . La molécule utilisée au cours de cette thèse faisant partie de cette famille est le  $n$ -butane comportant 2 atomes de carbone terminaux liés à 3 atomes d'hydrogène et 2 autres atomes de carbone centraux liés à 2 atomes d'hydrogène donc de formule  $C_4H_{10}$ .

### 1.3.1.2 La famille des alcènes

Les alcènes sont aussi des hydrocarbures ayant pour formule chimique  $C_nH_{2n}$  avec  $n$  un entier naturel non nul. Ils comportent une ou plusieurs liaisons doubles avec des atomes centraux hybridés  $sp^2$ , d'un angle de liaison C-C de  $120^\circ$  et d'une distance inter-atomique de 1.34 Å. Cette famille fait ainsi partie des composés dits « insaturés » puisqu'ils comportent une liaison forte de type  $\sigma$  et une autre de type  $\pi$ . Cette dernière étant plus faible cède plus facilement qu'une liaison  $\sigma$  bien qu'elle assure une certaine rigidité moléculaire en empêchant la rotation autour de la liaison. Les liaisons de type  $\pi$  permettent aussi de former des formes mésomères grâce aux électrons des orbitales p latérales délocalisées. Les principales réactions des alcènes sont la réaction d'addition sur les atomes de carbone porteurs de la double liaison, la réaction de destruction ou de dégradation moléculaire par coupure de liaison, la réaction de polymérisation. De plus, la présence d'une ou plusieurs liaisons conjuguées, comme ici dans le buta-1,3-diène, permet d'activer l'hydrogène en  $\alpha$  de la double liaison, c'est-à-dire, un des hydrogènes terminaux de la molécule, facilitant des réactions, comme par exemple, des réactions d'addition.

### 1.3.1.3 La famille des alcynes

La famille chimique contenant les alcynes, ou hydrocarbures acétyléniques, a pour formule générale  $C_nH_{2n-2}$  avec  $n$  un entier naturel non nul, et est caractérisée par la présence dans la molécule d'une triple liaison. La triple liaison est la combinaison de deux liaisons  $\pi$  et d'une liaison  $\sigma$ , ce qui lui permet donc de faire partie des composés insaturés. L'hybridation des atomes de carbone associés à cette famille, comme dans le cas de l'acétylène est  $sp$ . De ce fait, on peut parler de géométrie moléculaire linéaire qui décrit un arrangement dans l'espace correspondant à un atome central lié à deux autres atomes et forme un angle de liaison de  $180^\circ$ . La triple liaison d'un alcyne est une liaison très riche en électrons mais présente une liaison plus courte que ceux des alcanes ou des alcènes, d'une valeur d'environ  $\sim 1.20 \text{ \AA}$ , d'où leur faible réactivité.

Les hydrocarbures mentionnés ici sont linéaires. Toutefois il existe d'autres types d'hydrocarbures qui sont cette fois-ci ramifiés, comme l'isobutane où un des atomes de carbone est hybridé  $sp^3$ , ou cyclique. Dans le cas des alcènes cycliques, on retrouve donc des hydrocarbures aromatiques, si et seulement si, ils respectent certaines propriétés de cette dernière. Enfin, si la molécule est un alcène aromatique et comporte un ou plusieurs cycles, elle entre donc dans la catégorie des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, dit HAP.

### 1.3.2 Propriétés générales de l'aromaticité

En 1931, le chimiste et physicien allemand Erich Hückel [25] propose une théorie pour déterminer si une molécule cyclique et plane aurait des propriétés aromatiques. Cette règle est connue sous le nom de règle de Hückel. Elle comporte quatre critères d'aromaticité, la molécule doit :

- être cyclique ;
- être plane, c'est-à-dire que tous les atomes de la molécule se trouvent dans le même plan ;
- être entièrement conjuguée, c'est-à-dire que tous les atomes du cycle ont une orbitale  $p$  ;

- posséder  $4n+2$  électrons  $\pi$  (avec  $n$  entier positif) engagés dans le recouvrement des orbitales  $p$  perpendiculaires au plan du cycle.

**Pourquoi  $4n+2$  électrons  $\pi$  ?** D'après la théorie des orbitales moléculaires de Hückel, un composé est particulièrement stable si toutes ses orbitales moléculaires de liaison sont remplies d'électrons appariés. Avec les composés aromatiques, 2 électrons remplissent l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie, et 4 électrons remplissent chaque niveau d'énergie suivant (le nombre de niveaux d'énergie suivants est indiqué par  $n$ ), laissant toutes les orbitales liantes remplies et aucune orbitale anti-liante occupée. Cela donne donc un total de  $4n+2$  électrons. On peut voir cela avec le diagramme d'orbitale moléculaire du composé aromatique benzène, ci-dessous (figure 1.7). Le benzène ayant 6 électrons  $\pi$ , il respecte la règle de Hückel avec  $4n+2=6$  et  $n = 1$ .

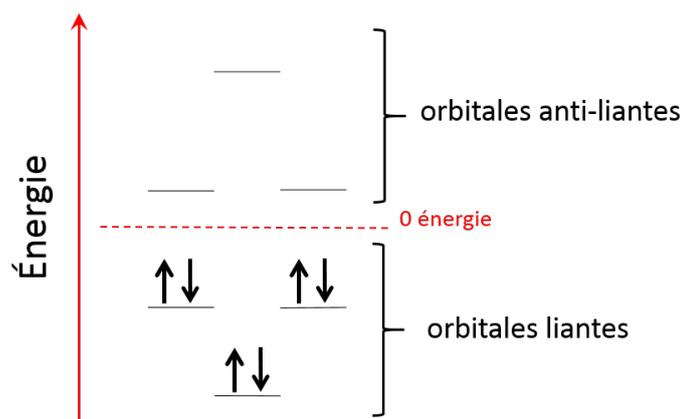


FIGURE 1.7 – Diagramme d'orbitales moléculaires du benzène.

L'aromaticité est ainsi une propriété des molécules cycliques conjuguées qui permet de délocaliser leurs électrons à travers les orbitales  $\pi$  du système, ce qui a pour résultat d'abaisser l'énergie électronique globale du système et de stabiliser son état fondamental.

De plus, cette règle de Hückel s'applique à plusieurs types de composés aromatiques comme les hydrocarbures aromatiques, c'est-à-dire les composés dérivés du benzène avec un ou plusieurs cycles contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène.

Il existe des composés aromatiques hétérocycliques. Ce sont des composés cycliques

possédant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène. Par exemple, le furane (cycle à 5 atomes dont un atome d'oxygène), le thiophène (l'atome de soufre remplace l'oxygène du furane), le pyrrole, la pyrimidine, etc...

Enfin il existe aussi les systèmes aromatiques ioniques. Ce sont des composés qui sont plus stables en portant une charge que de se réarranger en une molécule neutre. C'est le cas de l'ion tropylium ( $C_7H_7^+$ ) possédant 6 électrons  $\pi$  qui est plus stable sous cette forme que ses isomères dont l'ion benzylium ( $C_6H_5CH_2^+$ ), mais aussi le cas de l'anion cyclopentadiényle ( $C_5H_6^-$ ) que l'on retrouve dans le ferrocène (figure 1.8).

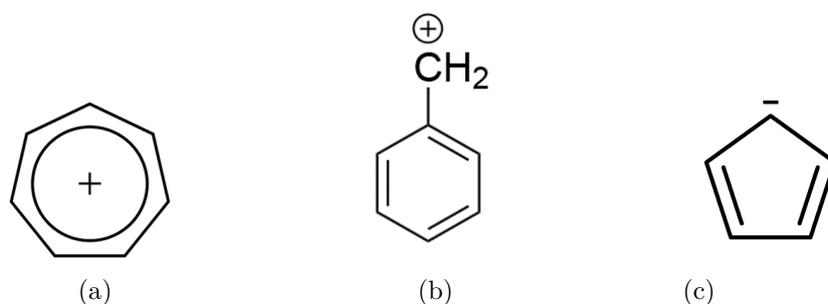


FIGURE 1.8 – Molécule de l'ion tropylium de formule brute  $C_7H_7^+$  (à gauche), de son isomère l'ion benzylium de formule brute ( $C_6H_5CH_2^+$ ) (au centre) et de l'anion cyclopentadiényle ( $C_5H_6^-$ ) (à droite).

Cette règle de Hückel n'est pas l'unique théorie caractérisant l'aromaticité d'une molécule. En effet, plusieurs règles existent concernant les plus gros systèmes comme les HAP pour justifier leur aromaticité même s'ils ne respectent pas exactement les critères d'aromaticité cités par Hückel. Les plus connues sont les règles de Kékulé, les règles de Clar, ...

## 1.4 Croissance moléculaire

Les mécanismes de croissance moléculaire partant de petites molécules individuelles qui permettent de produire des systèmes complexes et de grande taille contenant du carbone (suies, grains, poussières, ...) restent une thématique de recherche encore étudiée dans les sciences de la combustion [26]. La compréhension des premières étapes de ces processus de croissance est primordiale afin de comprendre les processus de

formation des HAP [27] et des fullerènes [28] dans le milieu interstellaire ainsi que la présence des nombreuses espèces moléculaires observées dans l'Univers [29]. L'étude de la croissance moléculaire peut se faire par deux approches : la première est l'approche descendante ou dite « top-down » qui se fait par l'érosion d'un matériau de grande taille à partir duquel sont formées des espèces chimiques de plus petites tailles (par exemple le graphène). La deuxième est l'approche ascendante ou dite « bottom-up » impliquant un processus de croissance moléculaire en partant de petits systèmes (par exemple le dihydrogène ou le diazote) pour créer des espèces de plus grande taille.

Dans le contexte de cette thèse, on utilise ici une approche intermédiaire qui, en partant de petits hydrocarbures linéaires (pas plus de 14 atomes) vise à produire par croissance moléculaire des systèmes cycliques comme les HAP.

### 1.4.1 Croissance moléculaire dans les agrégats

La thématique sur l'étude de croissance moléculaire des HAP à partir d'hydrocarbures linéaires n'est pas récente. En effet, plusieurs expériences effectuées au cours de cette décennie ont montré qu'il est possible de produire des hydrocarbures cycliques, en l'occurrence du benzène, stables à partir de petites molécules comme l'acétylène. Momoh O.P. *et al.* [30], ont effectué des expériences d'ionisation électronique (50 eV) avec des agrégats neutres d'acétylènes produits à partir d'une expansion supersonique. Ils montrent, grâce à une analyse de spectrométrie de masse et de mobilité ionique comparée à des calculs théoriques, que la formation de l'ion  $[\text{C}_2\text{H}_2]_3^+$  particulièrement stable est un isomère du benzène (figure 1.9). En effet, il présente des fragmentations obtenue par dissociation induite par collision (CID), et mobilité ionique similaires au benzène radical cation. De même, Stein *et al.* [31], étudient la formation du benzène obtenues par photo-ionisation VUV des agrégats d'acétylène produits, ici aussi par expansion supersonique. Ils obtiennent par analyse de spectrométrie de masse, des ions stables de  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$  et de  $[\text{C}_4\text{H}_4]^+$  et concluent à la possibilité de formation des HAPs dans un environnement riche en acétylène tel que l'ISM.

Cela prouve donc que la formation des produits de croissance cycliques à partir d'hydrocarbures linéaires en collision avec des électrons et des photons est possible.

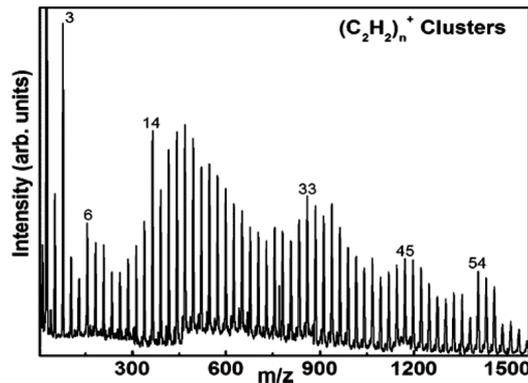


FIGURE 1.9 – Spectre de masse expérimental des agrégats d’acétylène par ionisation électronique à une énergie de 50 eV. Données tirées de l’article [30].

Il a été fait précédemment, lors de la thèse de Rudy Delaunay, des expériences de collision avec les ions sur des agrégats de HAP faiblement liés entre eux [32]. En effet, lors de l’interaction entre des agrégats de HAP et des ions lents, les collisions binaires sont importantes car elles peuvent initier un processus de croissance dans les agrégats. La réactivité induite par les ions dans les agrégats de HAP a montré que si l’ion projectile possède un pouvoir d’arrêt nucléaire important devant son pouvoir d’arrêt électronique (*notion du pouvoir d’arrêt nucléaire et électronique décrite dans la partie 2.2.3*), alors le dépôt d’énergie dans les molécules constituant l’agrégat se fera principalement par des chocs élastiques sur les noyaux de la cible. Cette collision produit des fragments réactifs à une échelle de temps de l’ordre de la femtoseconde qui sont formés à l’intérieur de l’agrégat avant que celui-ci ne se soit dissocié à la suite de son excitation. Ainsi, les fragments peuvent réagir avec les molécules voisines intactes ou d’autres fragments créés le long du parcours de l’ion dans l’agrégat. C’est le cas des agrégats de pyrène  $[C_{16}H_{10}]_k$ , comme montré en figure 1.10, en collisions avec des ions  $Ar^{2+}$  à une énergie de 12 keV et des ions  $He^+$  à une énergie de 11 keV. Ces expériences ont été comparées à des calculs de simulation de dynamique moléculaire classique, où ils obtiennent une concordance quasi-parfaite avec les résultats expérimentaux.

En résumé de ces expériences, il est possible donc de conclure que le pouvoir d’arrêt nucléaire est à l’origine de la croissance spécifique aux collisions avec les ions observées pour les HAP et les fullerènes, car i) cela est généralement bien représenté par

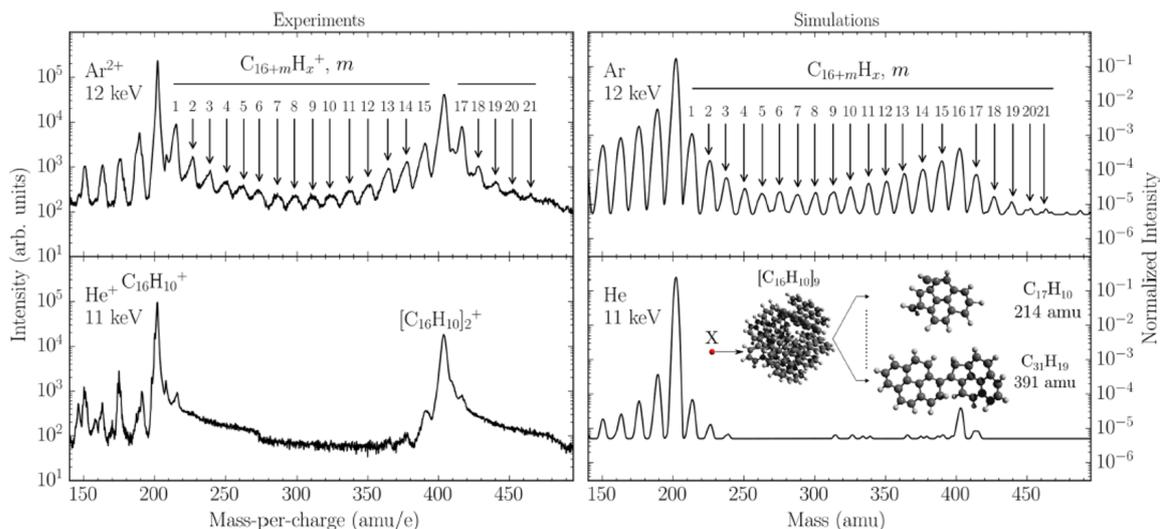


FIGURE 1.10 – Spectres de masse expérimentaux et de simulations pour les ions / atomes Ar (rangée du haut) et He (rangée du bas) en collision avec des agrégats moléculaires de pyrène à 12 et 11 keV, respectivement. À gauche sont montrés les spectres de masse obtenus expérimentalement, à droite ceux obtenus à l'issue de simulations MD classiques avec les mêmes collisions.

des simulations de dynamique moléculaire, et ii) l'information sur la perte d'énergie électronique n'est pas vraiment requise pour expliquer la réactivité observée dans le cas des agrégats de molécules de grande taille car ayant un grand nombre de degrés de liberté, cela induit donc que le pouvoir d'arrêt nucléaire est responsable de la croissance observée dans le cas des HAP.

Mais en ce qui concerne les processus d'ionisation et d'excitation, ils restent des phénomènes fondamentaux à prendre en considération. En effet, la croissance du benzène est observée à partir de l'acétylène lors des collisions avec des électrons ou après photo-ionisation VUV. Cela mène donc à notre objectif principal de cette thèse, à savoir, la place et le rôle de l'excitation électronique lors d'une étude de collision avec de plus petits systèmes tels que les hydrocarbures linéaires non aromatiques. Ainsi, pour comparer les études de collisions avec des ions, des expériences de collisions avec des électrons ont été également effectuées car ce dernier a uniquement de l'excitation électronique. De plus, il a aussi été question dans cette thèse, de l'influence de la structure de ces hydrocarbures linéaires, le fait d'être un composé saturé ou insaturé pouvant influencer les mécanismes de croissance moléculaire.



# Chapitre 2

## Processus énergétiques lors de l'interaction avec les molécules en phase gazeuse

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Relaxation d'un système moléculaire . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Processus collisionnel avec les ions . . . . .</b>	<b>22</b>
2.2.1	Processus d'échange de charge . . . . .	22
2.2.2	Régime de vitesse . . . . .	24
2.2.3	Transfert d'énergie dans le système . . . . .	26
<b>2.3</b>	<b>Processus collisionnel avec des électrons . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>2.4</b>	<b>Résumé . . . . .</b>	<b>39</b>

---

### 2.1 Relaxation d'un système moléculaire

Les agrégats formés à partir d'hydrocarbures linéaires forment ce qu'on appelle un système complexe. Après interaction avec un projectile, ce système possède alors un très grand nombre de degrés de liberté. Par conséquent, plusieurs voies de relaxation peuvent être attendues, qui seront en compétition entre elles et s'opèrent à différentes échelles de temps.

Le degré de liberté est une notion qui permet à un système d'évoluer librement selon différentes variables indépendantes. Cette notion est essentiellement utilisée en mécanique, en physique statistique, en chimie et en mathématique.

En physique statistique, un degré de liberté est un nombre unique décrivant un micro-état d'un système. La spécification de tous les micro-états d'un système est un point dans l'espace de phase du système. En chimie, cela indique les différentes possibilités de mouvement dans l'espace à 3 dimensions. Il existe 6 degrés de liberté associés au mouvement d'une particule, 3 pour sa position et 3 pour sa quantité de mouvement. Ceci permet donc de décrire l'ensemble des mouvements possibles par la molécule.

De manière générale, une molécule quelconque est constituée de  $n$  atomes possédant donc  $3n$  degrés de liberté. L'espace étant en 3D, toute molécule ne peut posséder que 3 modes de translation (selon les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ ). De ce fait, les molécules linéaires étant déjà positionnées sur un axe, elles ne possèdent donc plus que 2 modes de rotation. Par contre, les molécules non-linéaires, ou un système moléculaire complexe, vont posséder 3 modes de rotation. À partir de cela, il est alors possible de retrouver le nombre de modes de vibration attendu pour une molécule puisqu'il est calculé par la différence entre le nombre de degrés de liberté, le nombre de modes de translation et le nombre de modes de rotation. Ainsi, pour une molécule linéaire, on aura  $3n - 5$  modes de vibrations possible alors que pour une moléculaire non-linéaire, ce sera  $3n - 6$  modes de vibration [33]. À noter que la spectroscopie infrarouge (IR) étant une technique analytique qui permet d'observer les vibrations moléculaires, il est donc possible de déterminer ainsi facilement le nombre de modes de vibration dans une molécule. Ce nombre de modes de vibration correspond au nombre maximum de bandes que l'on devrait observer sur un spectre IR.

Outre le degré de liberté des complexes moléculaires, l'échelle de temps reste un point primordial pour se repérer quant aux processus physiques qu'il peut y avoir lors d'une réaction. En effet, sur cette échelle, différentes gammes de temps sont attribuées à plusieurs transitions d'état électronique d'une molécule. Pour représenter ces phénomènes, il existe un diagramme appelé, diagramme de Perrin-Jablonski [34] qui re-

présente les états électroniques et leurs transitions. Comme le montre la figure 2.1, l'axe vertical indique le niveau d'énergie, tandis que les états sont groupés horizontalement selon leur multiplicité de spin,  $S_{0...2}$  pour singulet et  $T_1$  pour triplet.

Dans notre cas, pour expliquer les phénomènes observés lors des expériences sur l'étude de l'interaction entre un ion projectile et une cible, on se focalise principalement sur le processus de relaxation vibrationnelle qui se produit à une échelle de temps entre  $10^{-12}s$  et  $10^{-10}s$ . C'est ici que l'on peut étudier aussi la dissociation des molécules après interaction avec un ion ou un électron.

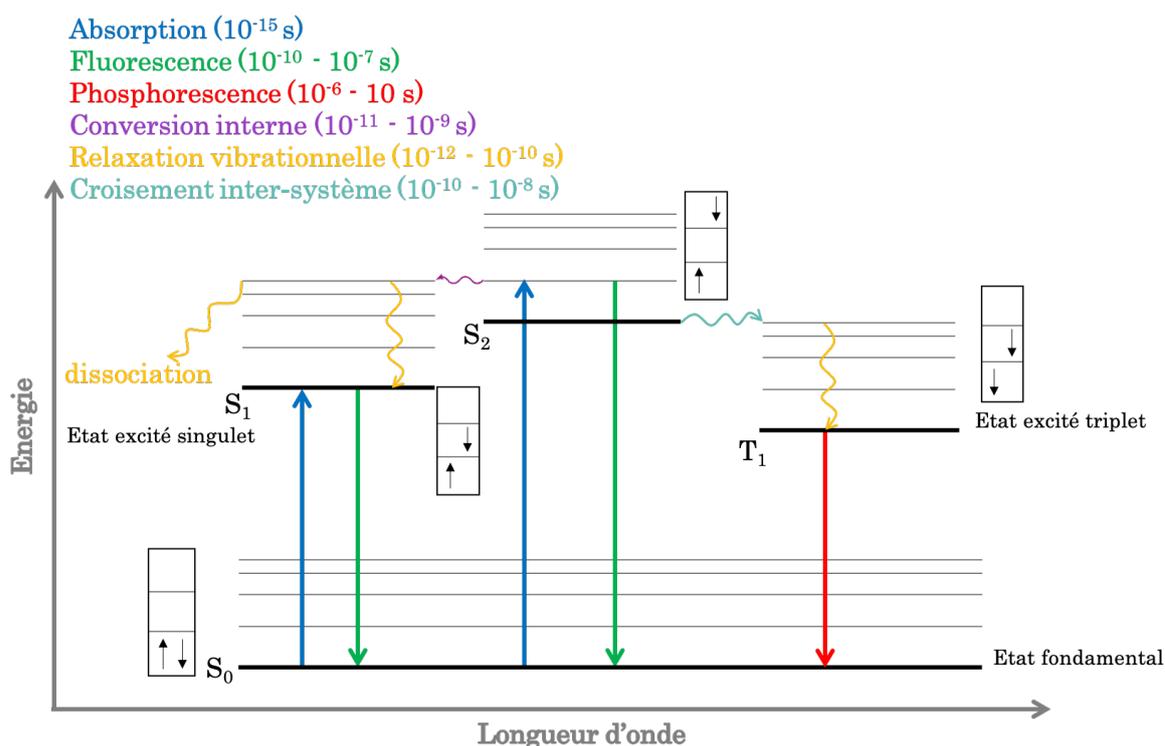


FIGURE 2.1 – Version simplifiée du diagramme de Perrin-Jablonski

Dans ce chapitre seront discutés les différents processus physiques fondamentaux impliqués lors de l'interaction des ions de basse énergie et des électrons avec des molécules en phase gazeuse et plus précisément avec des agrégats d'hydrocarbures.

## 2.2 Processus collisionnel avec les ions

### 2.2.1 Processus d'échange de charge

Lors de la collision entre un ion (projectile) et un atome, une molécule ou même un système moléculaire (cible), la cible ou le projectile, peuvent subir plusieurs types de transformation, suivant la charge relative du projectile vis-à-vis de la cible et la vitesse du projectile relative à celle des électrons de la cible [35, 36]. L'interaction peut être décrite comme un processus en deux étapes. La première étape correspond à la collision en elle-même, impliquant la perte d'un ou plusieurs électrons par la molécule au moyen d'un transfert de charge ou par une excitation dans un temps d'interaction dans le cadre de ma thèse, de quelques femtosecondes. La seconde étape correspond à la dissociation du système à la suite de son excitation par l'ion projectile. Cette dernière dépend fortement de l'énergie déposée dans le système par le projectile. Le réarrangement du cortège électronique de l'un et/ou de l'autre partenaire de la collision peut impliquer un ou plusieurs électrons suivant les trois types de processus : capture électronique, excitation ou ionisation. Ces processus sont illustrés sur la figure 2.2, dont la description est donnée ci-dessous :

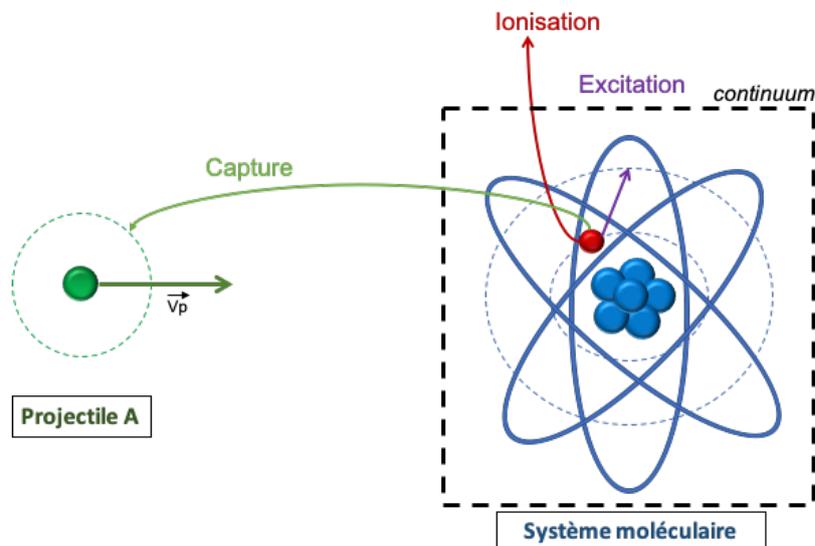


FIGURE 2.2 – Présentation des processus électroniques induits lors des collisions entre un ion et une cible.

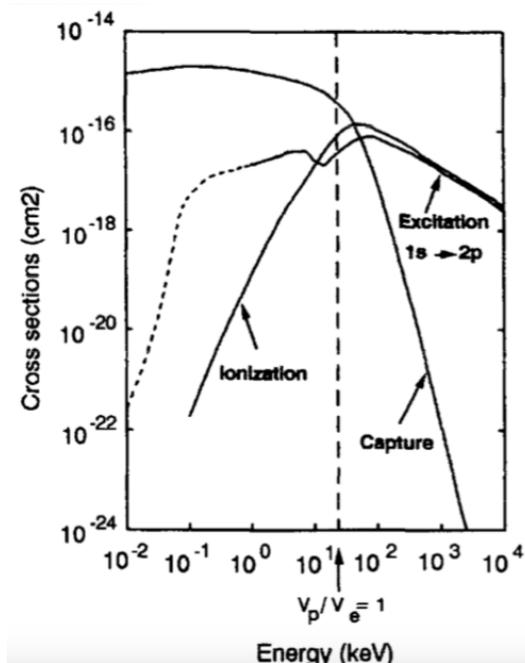
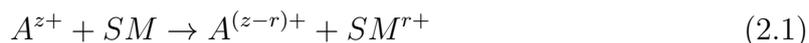


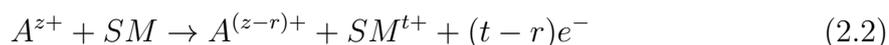
FIGURE 2.3 – Sections efficaces des processus de capture électronique, d’ionisation et d’excitation en fonction de l’énergie du proton projectile  $H^+$  sur une cible d’hydrogène [36].

### Capture électronique

Lors du passage d’un projectile  $A$  de charge  $z$  près de la cible (SM pour système moléculaire), celui-ci est susceptible de capturer un ou plusieurs électrons vers un état lié. On parle alors de transfert de charge, appelé aussi capture électronique. L’équation suivante traduit ce mécanisme, avec  $A$  est le symbole atomique de l’élément utilisé et  $z$  est la charge de l’ion :



Dans les expériences de collision avec des ions multiplement chargés, la capture se produit dans les états fortement excités du projectile qui va se désexciter par des processus appelés processus Auger, conduisant à l’émission d’électrons et la recapture d’électrons. Ce phénomène est représenté selon l’équation suivante :



avec  $(t - r)$  le nombre d'électrons émis et  $r$  le nombre d'électrons stabilisés sur l'ion de charge initiale  $z$ . La molécule a donc perdu  $t$  électrons. On utilise toutefois le terme « multi-ionisation » pour les processus de capture électronique multiple qui conduisent à la formation d'une molécule « multi-ionisée » c'est-à-dire ayant perdu plusieurs électrons. C'est un état quasi moléculaire où les processus électroniques sont induits par l'aspect résonnant du système.

### Excitation

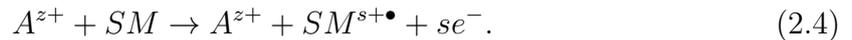
Lors de la collision entre un projectile et une cible, l'interaction peut induire une transition électronique vers un état excité de la cible selon l'équation ci-dessous :



À la fin de ce processus, le système moléculaire peut se fragmenter, mais ce cas spécifique ne sera pas traité expérimentalement dans cette thèse car il mène à la formation de produits neutres non détectables par notre dispositif expérimental.

### Ionisation

Lors de l'interaction entre le projectile et la cible, la collision peut conduire à l'éjection d'un ou plusieurs électrons conduisant ainsi à une ionisation simple ou multiple, en induisant la perte de  $s$  électrons par la cible. Ceux-ci vont être éjectés dans le continuum comme l'indique l'équation suivante :



Ces différents processus peuvent intervenir seuls ou se combiner par exemple avec une capture (transfert-excitation).

## 2.2.2 Régime de vitesse

L'importance relative de ces processus varie avec le rapport entre la vitesse du projectile  $v_p$  et celle de l'électron actif de la cible  $v_e$  comme cela est observable sur la

figure 2.3 montrant les sections efficaces de ces processus en fonction de l'énergie du proton chargé positivement sur une cible d'hydrogène.

En général, trois régimes sont considérés selon la valeur du paramètre  $K$  défini par l'équation suivante :

$$K = \frac{v_p}{v_e} \quad (2.5)$$

**1<sup>er</sup> régime : Hautes vitesses de collision si  $K \gg 1$**

C'est le domaine perturbatif qui correspond à des courts temps de collision et/ou des perturbations faibles, si l'asymétrie de charge  $\frac{Z_p}{Z_c}$  (où  $Z_p$  et la charge du projectile et  $Z_c$  est celle de la cible) est inférieure à l'unité. Dans ce domaine, les transitions électroniques peuvent être attribuées à la perturbation créée par le projectile. Dans cette gamme de vitesse, les processus d'ionisation et d'excitation dominant.

**2<sup>ème</sup> régime : Vitesses intermédiaires si  $K \simeq 1$**

C'est le domaine intermédiaire dans lequel s'opère le passage des processus à une diffusion à des processus à plusieurs diffusions de l'électron actif. Autrement dit, celui-ci pourra atteindre un état final en passant par des états intermédiaires centrés sur la cible ou sur le projectile, de telle sorte que les processus sont couplés dans ce régime qui implique un traitement non-perturbatif. Dans ce domaine de vitesse, les sections efficaces des trois processus sont toutes du même ordre de grandeur ( voir figure 2.3 où la ligne pointillée indique le domaine intermédiaire). Ce domaine de vitesse est celui correspondant à la perte d'énergie maximale du projectile et donc au dépôt d'énergie maximum dans la matière, ce qui sera discuté par la suite.

**3<sup>ème</sup> régime : Basses vitesses si  $K \ll 1$**

C'est le domaine quasi-moléculaire, qui est atteint pour des vitesses de collisions très inférieures à celle de l'électron actif, entre partenaires de charge nucléaire comparable ou non. Dans ce domaine, les processus électroniques sont dominés par le transfert électronique et sont induits généralement aux croisements entre les courbes d'énergie

potentielle moléculaire. Les interactions étudiées au cours de cette thèse ont été réalisées avec des ions de basse énergie où  $0,04 \leq \frac{v_p}{v_e} \leq 0,63$ . Cette vitesse  $v_e$  correspond à la vitesse de l'électron dans le modèle de Bohr, utilisé seulement pour le cas de la figure ci-dessous et en considérant que la vitesse de l'électron actif dans nos molécules n'est pas trop différente. (avec  $v_e = 2,19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ). (cf. section 3.1.1.1)

### 2.2.3 Transfert d'énergie dans le système

Lors de la collision avec la matière, les ions interagissent avec les molécules voisines ce qui ralentit leurs trajectoires et permettent ainsi de déposer de l'énergie au sein de la molécule. Considérons le transfert d'énergie dans le cas d'une collision binaire montrée en figure 2.4. Sur ce schéma, deux particules, 1 et 2, s'approchent l'une de l'autre dans des directions opposées. La distance d'approche la plus proche et donc l'angle de diffusion dépend du potentiel.

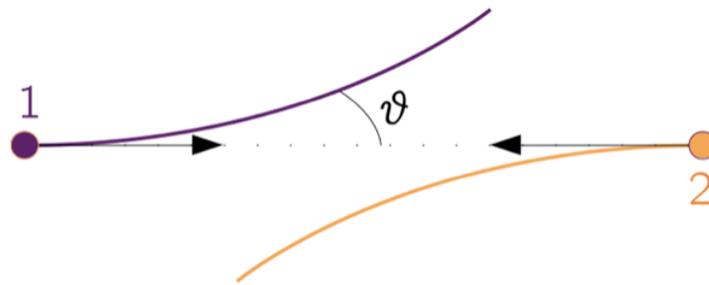


FIGURE 2.4 – Schéma illustrant les trajectoires de deux particules entrant en collision

Ce transfert d'énergie est défini par l'équation 2.6 ci-dessous, où  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses respectives des particules 1 et 2,  $E$  pour l'énergie et  $\vartheta$  pour l'angle de diffusion.

$$T = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)} E \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (2.6)$$

La collision avec un ion chargé excite le nuage électronique de la cible et donc par frottement sur le nuage électronique, il est possible d'associer une perte d'énergie dite électronique. Un ion étant une particule massive peut aussi exciter le noyau de la molécule par collision binaire entre le noyau du projectile et le noyau de la molécule,

pour aboutir à la perte d'énergie dite nucléaire. Cette dernière devient importante dans le cas des ions « lourds » (à partir de l'élément carbone et plus gros). Ainsi le pouvoir d'arrêt de la matière, exprimé en eV par Ångström (eV/Å), peut être défini par la dérivée de  $E$  suivant  $x$ , selon l'équation ci-dessous :

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (2.7)$$

avec  $E$  représentant l'énergie et  $x$  la distance parcourue.  $S$  correspond également à la somme du pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  et du pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$ .

$$S = S_E + S_N \quad (2.8)$$

En intégrant sur les différents paramètres d'impact, on obtient alors la perte d'énergie :

$$S(E) = \int T(E, b) 2\pi b db \quad (2.9)$$

Le pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  provient des collisions inélastiques entre l'ion projectile et les électrons de la cible. L'électron est extrait du nuage électronique selon la quantité d'énergie qu'il aura reçu. De ce fait, cela peut entraîner une ionisation simple ou multiple de la cible ou déplacer d'une orbite électronique à une autre provoquant ainsi une excitation des atomes de la cible.  $S_E$  est typiquement calculé à partir de la formule de Bethe qui décrit la perte d'énergie des particules chargées traversant la matière [37]. Quant au pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$ , il est issu des collisions élastiques entre l'ion projectile et les noyaux de la cible (diffusion de Rutherford).

La figure 2.5, montre la dépendance des pertes d'énergie électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des ions, exprimé en keV, de l'argon dans une cible de butane. Ici l'énergie et par conséquent sa vitesse, joue un rôle majeur dans les mécanismes de transfert d'énergie lors de la collision. Ce graphique simulé par le programme de calcul SRIM, montre que le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  est dominant pour les énergies de collision faibles, c'est-à-dire inférieures ou de l'ordre de la centaine de keV. Cependant, pour la gamme d'énergie supérieure à 100 keV, la dépendance est dominée par la perte

d'énergie électronique. Lors de la collision, cet équilibre dépend principalement de la masse du projectile, sa charge, sa vitesse et du paramètre d'impact.

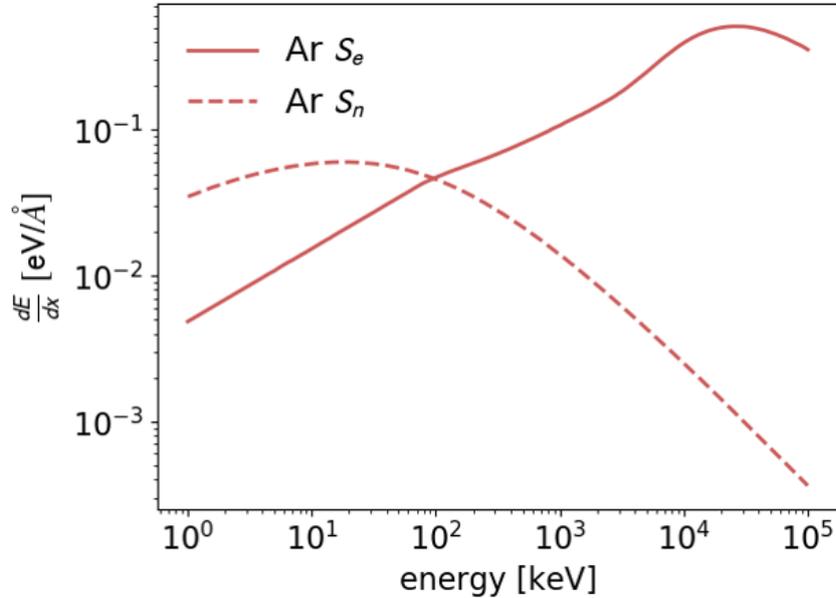


FIGURE 2.5 – Courbes des pertes d'énergie électronique (en trait plein) et nucléaire (en pointillé) de l'argon dans le butane en fonction de l'énergie des ions (simulation SRIM pour *The Stopping and Range of Ions in Matter* [38])

Les expériences réalisées au cours de cette thèse avec la source d'ions à résonance cyclotronique électronique (ECR) se situant dans la gamme d'énergie de 15 keV à 75 keV,  $S_E$  et  $S_N$  occupent tous deux une place importante dans le dépôt d'énergie. Pour le cas des expériences avec le canon à ions, l'énergie des ions est de 3 keV. Ainsi le dépôt d'énergie se fait donc principalement par l'interaction entre l'ion projectile et les noyaux de la cible.

### Paramètre d'impact

En raison de la capture électronique ayant lieu à un rayon de capture défini, le dépôt d'énergie sera lié aux paramètres d'impact associés aux trajectoires passant par ce rayon de capture. Lors du processus de capture d'électron du projectile par la cible, il n'existe pas qu'une seule trajectoire induisant l'impact mais en réalité plusieurs. Puis, selon la possibilité des trajectoires envisageable, il est possible d'établir une distribution de paramètres d'impact et donc une distribution d'énergie. Ce paramètre d'impact,

typiquement noté  $b$ , correspond à la distance entre l'axe de la direction initiale de l'ion et le centre de la cible moléculaire (voir figure 2.6).

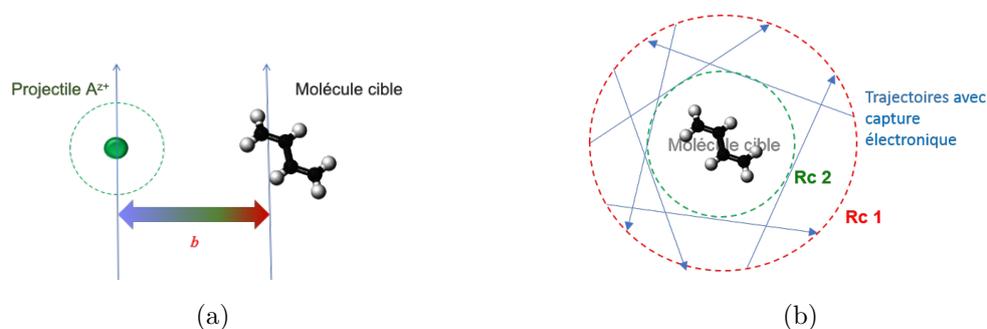


FIGURE 2.6 – (a) Paramètre d'impact  $b$  d'un ion projectile  $A^{z+}$  sur une molécule cible de buta-1,3-diène. (b) Les flèches bleues représentant les trajectoires avec captures électroniques dans la partie entre le premier et le deuxième rayon de capture  $Rc1$  et  $Rc2$ . Ce dernier contenant la molécule cible.

Le passage d'un projectile à un paramètre d'impact  $b$  lointain permet un transfert d'énergie et de charge relativement faible. Le système aura tendance à rester stable après l'interaction. Dans ce cas, on parle alors de collisions périphériques où  $b$  est grand devant la taille de l'édifice moléculaire irradié. Pour les collisions périphériques, le dépôt d'énergie se fait principalement avec les électrons de la cible.

À l'inverse, lors de collisions centrales pour lesquelles  $b$  est inférieur à la taille du système irradié, les ions le traversent et cela implique un important transfert d'énergie et de charge dans le système et peut même mener à des fragmentations non-statistiques lorsque l'ion projectile entre en collision directe avec un ou plusieurs atomes de la cible. Pour des collisions centrales, le dépôt d'énergie est donc plus important que pour les collisions à plus grand paramètre d'impact. Le système aura donc une probabilité plus grande de fragmenter et dissocier des atomes ou des molécules dans le cas des collisions centrales. Le paramètre d'impact  $b$  a donc une importance particulière dans le transfert d'énergie lors de l'interaction entre l'ion projectile et la cible (équation 2.9).

### Relaxation d'un système moléculaire après une collision avec un ion

Comme énoncé ci-dessus, à la suite de l'ionisation par l'ion projectile sur le système moléculaire  $SM$ , celui-ci est donc potentiellement instable à cause de l'énergie d'excita-

tion et des forces de répulsion coulombienne si une ionisation multiple a eu lieu. Par ce fait, un système moléculaire ionisé  $SM^{r+}$  peut se dissocier et produire un ou plusieurs fragments chargés possédant différents états de charge et ayant des énergies cinétiques différentes ou produire une évaporation d'un ou plusieurs produits neutres. Il y a en effet deux moyens d'amener à la dissociation : i) stabilité vis-à-vis de l'excitation et ii) stabilité vis-à-vis de la charge. Le premier peut se faire de manière statistique ou non-statistique suivant la localisation de l'excitation.

Pour illustrer la place de l'excitation et la charge dans le phénomène de dissociation, P. Rousseau et al. [39] ont montré que dans le cas des collisions avec  $Xe^{20+}$ , ils observent de multiple états de charge pour la molécule d'anthracène [ $C_{14}H_{10}^{r+}$ ] jusqu'à  $r = 4$ . Pour les collisions avec des ions de faible énergie, le processus principal est la capture électronique où un ou plusieurs électrons sont transférés de la cible au projectile entrant, conduisant à la formation d'espèces cationiques. Dans le cas de projectiles à charges multiples tels que  $Xe^{20+}$ , la capture d'électrons multiples est dominante et, ainsi, des cibles moléculaires à charges multiples sont produites.

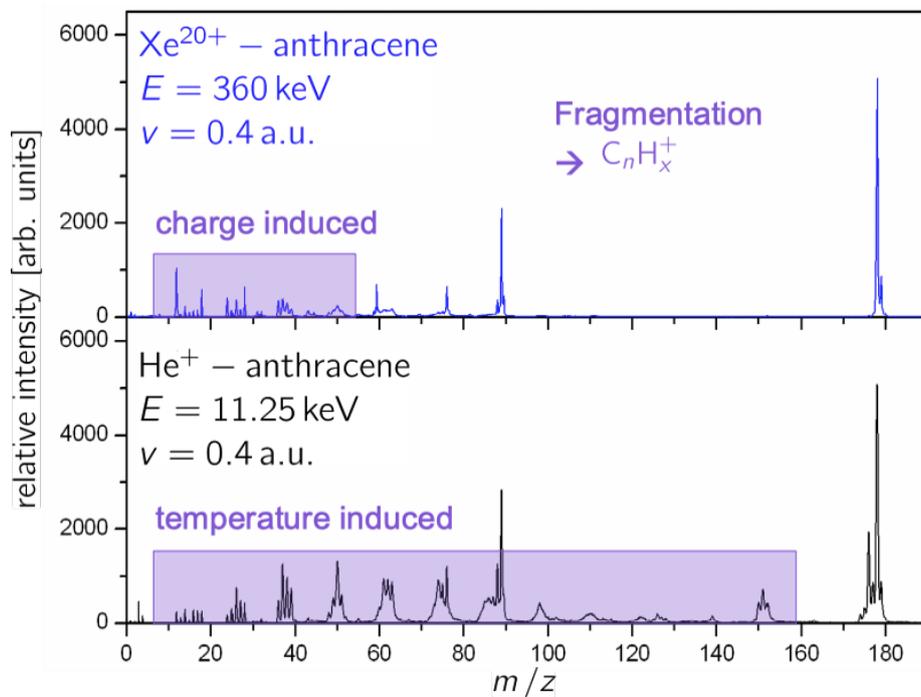
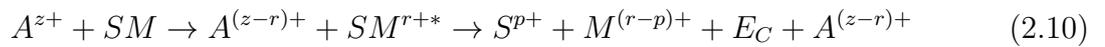


FIGURE 2.7 – Spectres de masse des produits cationique suite à l'interaction des ions  $Xe^{20+}$  (en haut) et des ions  $He^+$  (en bas) sur des molécules isolées d'anthracène, à la même vitesse de collision ( $v \sim 0,4$  u.a.), à des énergies de collision de 360 keV et 11,25 keV respectivement [39].

Ils montrent ainsi que les cations moléculaires formés après collisions avec des ions  $\text{Xe}^{20+}$  ont une plus faible tendance à se dissocier. De ce fait, un signal de fragmentation plus faible est observé comme le montre la figure 2.7. Dans ce cas, le spectre de fragmentation est dominé par de petits fragments  $[\text{C}_n\text{H}_x^+]$  avec  $n = 1-2$  et des fragments plus gros sont à peine visibles pour  $n \geq 7$ . Ceci est typique des processus de fragmentation induite par la charge où des molécules multichargées se dissocient par répulsion coulombienne en petits fragments. En revanche, dans le cas des collisions avec l'ion  $\text{He}^+$ , une distribution en forme de cloche des fragments  $[\text{C}_n\text{H}_x^+]$  est observée avec un maximum à  $n = 5$ . Cette forme est typique de la fragmentation due à une excitation interne, c'est-à-dire à la température de la molécule. Les cations moléculaires sont plus chauds par vibration et se dissocient en fragments plus gros.

L'équation 2.10 montre la dissociation de la molécule isolée dans le cas de multiples captures électroniques, qui est ionisée en deux produits (chargés ou neutres) avec  $r$  correspondant au nombre d'électrons arrachés à la molécule lors de l'interaction,  $p$  à la charge du fragment  $S$  et  $r-p$  à la charge du fragment  $M$ . Au cours de cette dissociation, une partie de l'énergie d'excitation se retrouve dans l'énergie cinétique des fragments, notée  $E_C$ . Les processus d'évaporation et de fragmentation se font généralement dans un temps de l'ordre de la picoseconde.



De la même façon, ces mêmes processus d'évaporation et de fragmentation peuvent être également mis en jeu lorsqu'un agrégat  $[SM]_k$  est excité et ionisé. Dans ce cas, l'évaporation implique la rupture des liaisons faibles maintenant la cohésion des molécules de l'agrégat. Dans le cas des agrégats d'hydrocarbures, ce sont des liaisons de type Van der Waals. Il en va de la même manière pour la fragmentation de l'agrégat en deux corps chargés (ou plus). Les fragments issus de la dissociation sont donc constitués d'un nombre entier de molécules. La dissociation d'un agrégat constitué de  $k$  molécules en deux corps est montré par l'équation 2.11 où  $r$  correspond au nombre d'électrons arrachés à la molécule lors de l'interaction et la charge des agrégats  $[SM]_l$

et  $[SM]_{(k-l)}$  correspond respectivement à  $p$  et  $r - p$ .

$$[SM]_k^{r+} \rightarrow [SM]_l^{p+} + [SM]_{(k-l)}^{(r-p)+} + E_C \quad (2.11)$$

La dissociation de l'agrégat se fait principalement par l'évaporation de monomère en un temps de l'ordre de la ps. Ce dernier correspond à une molécule intacte isolée. Les monomères évaporés par l'agrégat peuvent être excités et, par la suite, fragmenter. La fragmentation des molécules constituant les systèmes isolés ou agrégés peut se faire par deux mécanismes différents. Le premier mécanisme étant la fragmentation dite statistique, est attribué à une redistribution de l'énergie à travers tous les degrés de liberté du système et mène à la fragmentation de la molécule par les voies de dissociation de plus basses énergies. Le deuxième mécanisme correspond à la fragmentation dite non-statistique. Il est associé à un dépôt d'énergie localisé et important, impliquant d'autres voies de dissociation.

### Perte d'énergie dans la matière

Pour illustrer l'importance lors des expériences sur cette notion de perte d'énergie dans la matière, il est possible de s'appuyer sur un exemple concret des expériences faites par l'équipe de M. H. Stockett *et al.* [40]. En effet, leurs expériences consistaient à mettre en évidence l'importance des processus de fragmentation non-statistique pour les collisions à basse vitesse. La figure 2.8 compare les calculs de perte d'énergie d'un atome d'hélium en collision avec une molécule d'anthracène pour des énergies de collisions de 110 eV et 11 keV. Dans la partie gauche de cette figure, il est illustré le pouvoir d'arrêt pour une énergie dans le centre de masse ( $E_{CM}$ ) de 110 eV. À cette énergie, il est clairement visible que le pouvoir d'arrêt nucléaire est dominant par rapport au pouvoir d'arrêt électronique, ce qui signifie que la partie nucléaire due aux collisions binaires noyau-noyau devient plus importante que l'énergie déposée dans le nuage électronique de la molécule. Ensuite, pour ce qui est de l'énergie de collision  $E_{CM}$  à 11 keV, la dominance est plutôt observée par le pouvoir d'arrêt électronique ce qui signifie que ce dernier contribue majoritairement au transfert d'énergie dans la molécule après collision. Le point important à remarquer est que  $S_E$  est délocalisée sur l'ensemble

de la molécule d'anthracène tandis que  $S_N$  se fait essentiellement sur les noyaux de l'anthracène.

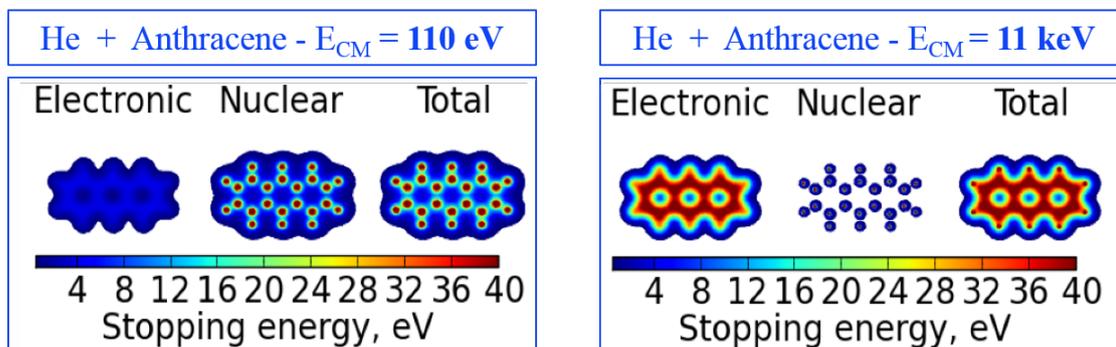


FIGURE 2.8 – Pouvoirs d'arrêt électronique, nucléaire et total pour la collision entre un atome d'hélium avec une molécule d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) à une énergie de 110 eV (à gauche) et de 11 keV (à droite) dans le référentiel du centre de masse  $E_{CM}$ .

Sur la figure 2.9 sont représentés les spectres de masse expérimentaux des collisions entre des molécules d'anthracène simplement chargées et des atomes d'hélium ( $C_{14}H_{10}^+ + He$ ) à une énergie  $E_{CM}$  de 110 eV et entre des ions  $He^+$  à une énergie dans le centre de masse de 11 keV et des molécules neutres et isolées d'anthracène ( $He^+ + C_{14}H_{10}$ ). Ce dernier a été obtenu à partir de la collision d'ion  $He^+$  sur un jet moléculaire d'anthracène neutre tandis que le spectre de masse tracé en noir, a été obtenu par la collision de molécules d'anthracène simplement chargées produites par une source à électrospray pour être ensuite accélérées jusqu'à une zone de collision où elles interagissent avec un gaz d'hélium. C'est alors des expériences dites en cinématique inverse. Le projectile est alors généralement analysé car c'est sa fragmentation qui est importante. Le pic de la molécule simplement chargée  $C_{14}H_{10}^+$  ou pic parent est situé au rapport  $m/z$  178. Il correspond au pic le plus intense pour les deux spectres de masse.

L'énergie totale transférée dans la molécule peut atteindre jusqu'à 40 eV. Cette énergie est largement supérieure aux voies de dissociation de plus basses énergies correspondant aux pertes d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène  $nH$  et d'une molécule d'acétylène  $C_2H_2$  par l'anthracène et nécessitant une énergie inférieure à 5 eV [41]. Ce transfert d'énergie dans la molécule cible mène éventuellement à la fragmentation statistique de la molécule [42]. La présence d'une distribution de fragments dans le spectre de masse coïncide avec ce transfert d'énergie. Les pics à gauche du pic parent

correspondent à la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ou des molécules d'acétylène par la molécule et sont associés à un transfert d'énergie plus faible. Les autres fragments observés étant plus petits sont liés à des collisions plus violentes à faible paramètre d'impact où un important transfert d'énergie a lieu.

Le tracé noir de cette figure correspond au spectre de masse pour une énergie  $E_{CM}$  de 110 eV. Dans cette gamme d'énergie, c'est le pouvoir d'arrêt nucléaire qui domine et induit ainsi un dépôt d'énergie localisé sur les noyaux de la molécule d'anthracène pouvant également atteindre 40 eV environ. Postma et *al.* [43] ont montré par des simulations de dynamiques moléculaires, que lors d'une collision, un dépôt d'énergie d'environ 27 eV peut mener à l'éjection d'un atome de carbone et de 9 eV environ pour éjecter un atome d'hydrogène. Les calculs montrent que ces énergies d'éjection sont atteintes localement au niveau des noyaux lors des collisions entre les ions projectiles et les noyaux de la cible (figure 2.8).

Si l'on compare les deux spectres de masse, le tracé gris de la figure 2.9 correspond au spectre de masse à une énergie de collision de 11 keV où le pouvoir d'arrêt électronique domine. Les collisions de plus faibles énergies mènent à une moindre fragmentation de la molécule. Les fragments observés pour les collisions à 110 eV ont en moyenne un rapport  $m/z$  plus grand que pour les collisions à 11 keV. Cela indique un transfert d'énergie plus faible pour une collision à faible énergie. Le cadre en orange sur la figure montre le pic correspondant à la perte d'un atome de carbone par la molécule d'anthracène qui devient plus important pour des collisions à une énergie de 110 eV. Une étude sur les processus de fragmentation non-statistique réalisée par Stockett et *al.* [44] a montré que l'énergie de dissociation pour la perte d'un atome de carbone seul ou d'un groupement CH par les HAPs est bien plus importante que celle des voies de dissociation de plus basses énergies telles que celle de  $nH$  et de  $C_2H_2$ . Cela confirme que les voies de dissociation pour la perte de C et CH sont principalement dues à des processus de fragmentation non-statistique. L'augmentation observée pour le signal correspondant à la perte d'un atome de carbone est donc une signature claire d'un processus non-statistique dû à une collision binaire entre le projectile et les noyaux de la cible.

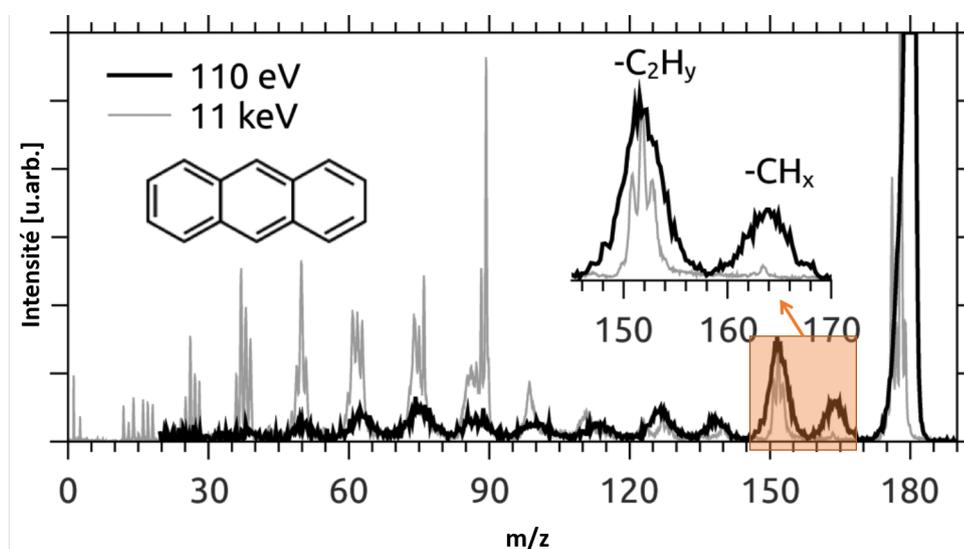


FIGURE 2.9 – Comparaison des spectres de masse après collision de  $C_{14}H_{10}^+ + He$  (tracé en noir) et  $He^+ + C_{14}H_{10}$  (tracé en gris) pris de la référence [45] à une énergie au centre de masse de 110 eV et 11 keV, respectivement. Le cadre en orange indique la zone associée à la perte d'un atome de carbone C ou accompagnée d'un atome d'hydrogène CH et à la perte d'un groupement  $C_2H$ .

La collision entre un ion projectile ayant une énergie de l'ordre du keV et la cible se fait pendant quelques femtosecondes (fs). Les processus de fragmentation non-statistique se font directement sur les liaisons, à cette même échelle de temps. Pour une énergie de l'ordre de 10 eV distribuée sur tous les degrés de liberté dans des cations d'anthracène, les processus de fragmentation statistique se font à une échelle de temps plus longue, pouvant aller jusqu'à la microseconde [46].

## 2.3 Processus collisionnel avec des électrons

Si on remplace la partie de l'ion projectile dans le processus collisionnel avec un système moléculaire par un électron, on étudie alors un processus collisionnel dit électronique contre atomique pour la collision avec un ion. Ici le projectile est remplacé par une entité complètement différente de l'ion, c'est une particule élémentaire de taille infime et chargée négativement -1, notée  $e^-$ . Si l'on compare la masse d'un électron ( $9,1 \times 10^{-31}$  kg) à celui du plus petit ion existant naturellement, le proton H ( $1,67 \times 10^{-27}$  kg), la masse de l'électron est grossièrement 2000 fois plus petite qu'un proton. Par

conséquent, l'interaction d'un électron avec une molécule n'aura pas le même impact que la collision avec un ion. Ainsi, lorsqu'un électron interagit avec un système moléculaire, il ne fera simplement que de le traverser contrairement à l'ion qui aura un impact plus « physique » et destructeur. Toutefois, même un électron, dépendant de son énergie cinétique peut induire plus ou moins de « dégât » au niveau de son interaction avec la cible. Un électron ayant une énergie de 70 eV crée un impact considérablement plus fort qu'un électron avec une énergie de 1 eV.

Il faut noter que, quand on parle de l'impact électronique c'est un défaut de langage, car il n'y a pas d'impact entre l'électron et la molécule, l'électron ne fait que traverser la molécule. Ce sont les ondes associées aux électrons qui créent la perturbation des liaisons de la molécule en l'excitant.

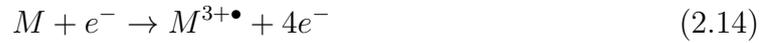
En spectrométrie de masse, le processus collisionnel le plus connu avec des électrons sur une cible gazeuse est celui de l'impact électronique [47]. Cette dernière est une méthode d'ionisation dont le but est d'étudier le comportement des cibles ionisées par des électrons à faible énergie, typiquement 70 eV.

Cette technique d'impact électronique est l'une des sources d'ions la plus ancienne, qui fut découverte par Dempster en 1918 [48]. Cette source d'ionisation était utilisée très couramment en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse. Les cations produits par cette source sont très énergétiques, ils présentent souvent des fragmentations permettant de sonder la structure des molécules cibles. En conséquence, les ions moléculaires ne sont pas préservés à cause de l'énergie interne transmise par l'énergie cinétique des électrons.

Lorsqu'une molécule est frappée par un électron ayant l'énergie cinétique de quelques dizaines d'électron volt, une partie de l'énergie de l'électron est transférée à la molécule. En termes de transfert d'énergie, si l'électron se heurte très efficacement à la molécule, l'énergie transférée peut être supérieure à l'énergie d'ionisation (IE) de celle-ci. Du point de vue de la spectrométrie de masse, c'est le processus le plus souhaitable puisque l'ionisation par éjection d'un électron génère un ion moléculaire (ion radical positif) qui peut être détecté par spectrométrie de masse :

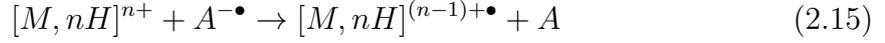


En fonction de l'espèce chimique et de l'énergie des électrons, les ions simplement, doublement et même triplement chargés peuvent être observés.

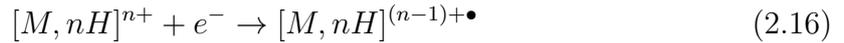


L'ion doublement chargé,  $M^{2+}$ , est un ion à nombre pair de trous, l'ion triplement chargé,  $M^{3+\bullet}$ , est à nouveau un ion à nombre impair de trous. En outre, il existe plusieurs autres événements à partir de l'interaction d'électrons avec une molécule neutre, par exemple une interaction moins efficace qui serait de mettre la molécule neutre dans un état excité électroniquement sans l'ioniser. L'électron peut aussi être capturé par la molécule neutre pour former un ion radical négatif. Cependant, la capture d'électrons ou attachement électronique (CE) est très peu probable de se produire avec des électrons qui ont une énergie cinétique élevée de l'ordre de plusieurs dizaines d'eV. Ainsi, la CE ne se déroule efficacement qu'avec les électrons ayant une très faible énergie, de préférence avec des électrons thermiques. Toutefois, des molécules contenant des éléments fortement électronégatifs peuvent capturer des électrons rapides pour former des ions négatifs avec une faible efficacité.

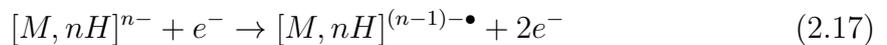
De ce fait, plusieurs modes d'activation par des électrons existent qui permettent de comprendre les différents processus physiques fondamentaux. Présenté par l'ordre d'utilisation dans la littérature, arrive en premier le processus de transfert d'électron dissociatif (ETD). L'ETD est une méthode de fragmentation de cibles gazeuses multichargées. Cette fragmentation est rendue possible grâce au transfert d'électron sur des ions multichargés. Ce mode d'activation est utilisé principalement sur des cibles de grande taille telles que des polypeptides et des polymères. La réaction observée est la suivante (équation 2.15) :



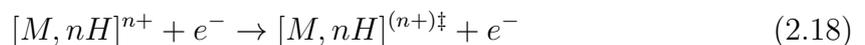
Le second mode d'activation est la capture d'électron dissociative (ECD). L'ECD est une méthode de fragmentation d'ions en phase gazeuse permettant principalement d'élucider la structure moléculaire des polypeptides, des polymères mais aussi des systèmes non-covalents. Cela implique une introduction directe des électrons ayant une énergie faible dans des ions piégés présents en phase gazeuse ou des cellules remplies d'un gaz alcalin (Cs, Na) qui va céder son électron. La réaction observée est décrite par l'équation ci-dessous :



S'en suit le troisième mode d'activation nommé détachement d'électron dissociatif (EDD). Ce mode de fragmentation spectrométrique est spécifique seulement aux espèces anioniques. Son utilisation consiste à un mode de compteur négatif. Les ions chargés négativement sont activés via irradiation des électrons à énergie cinétique modérée. Il en résulte une éjection d'électron de l'ion parent, ce qui cause une dissociation via une recombinaison. Les principales utilisations de ce type de mode sont affectées à l'étude de l'ADN ou même d'acides oligosaccharides. La réaction observée pour ce type de mode est décrite par l'équation ci-dessous :



Le dernier mode d'activation connu avec des électrons est celui de la dissociation électro-induite (EID)[49]. Ce mode permet la caractérisation structurale de petites molécules monochargées, comparées aux systèmes cités dans les modes précédents. La réaction observée pour ce type de mode est décrite par l'équation ci-dessous, avec ‡ représentant l'EID [50] :



Le principe de l'activation électronique consiste en deux points. Le premier point

est la combinaison de deux effets : i) une réduction de la charge formant des espèces radicalaires qui induit un changement de la réactivité et du mode de fragmentation [51] et ii) un dépôt d'énergie, lié à l'interaction coulombienne entre les charges conduisant à un apport d'excès d'énergie permettant l'activation d'un ordre de grandeur d'environ 6 eV.

Le deuxième point est que pour certains systèmes, entre autres pour les peptides et les protéines, c'est la création d'une espèce radicalaire qui est dominante. Par conséquent, les cinétiques des dissociation sont accélérées et les liaisons hydrogène inter ou intra moléculaires sont conservées.

## 2.4 Résumé

Lors d'une interaction entre un ion projectile avec une énergie de l'ordre du keV et des systèmes moléculaires en phase gazeuse, cette collision peut induire une ionisation du système principalement par des processus de capture électronique pour les énergies utilisées pendant cette thèse. Cette capture électronique peut être de type simple ou multiple. Le transfert d'énergie dans la cible peut se faire par le pouvoir d'arrêt électronique (interaction délocalisée sur les électrons des nuages électroniques de la cible) et/ou par le pouvoir d'arrêt nucléaire (interaction localisée sur les noyaux de la cible). Un important transfert d'énergie électronique implique une fragmentation statistique de la cible liée à une redistribution de l'énergie d'excitation à travers les différents degrés de liberté à une échelle de temps de la picoseconde. Au contraire, dans le cas où le transfert d'énergie nucléaire est important, cela peut mener à une fragmentation non-statistique de la cible démontrant le caractère localisé et prompt du transfert lors de collisions binaires à une échelle de temps de la fs. Ces processus de fragmentation non-statistique se traduisent très souvent par l'éjection d'un ou plusieurs atomes de la molécule irradiée créant ainsi des fragments réactifs à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. Dans le cas d'une collision avec des électrons, le transfert d'énergie purement électronique conduit à l'ionisation de la molécule cible générant un ion radical positif.



# Chapitre 3

## Méthode expérimentale

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Dispositif expérimental COLIMACON</b>	<b>42</b>
3.1.1	Production des faisceaux projectiles	44
3.1.1.1	Source d'ion de type ECR et accélérateur ARIBE	45
3.1.1.2	Source d'ion de type canon à ions	48
	Production et transport du faisceau	49
3.1.2	Production des faisceaux cibles	51
3.1.2.1	Source d'agrégation gazeuse	52
	Dispositif pour un solide ou un liquide	52
	Dispositif pour des gaz	56
3.1.2.2	Molécules isolées	57
	Dispositif pour une poudre	57
	Dispositif pour un liquide	59
<b>3.2</b>	<b>Spectromètre de masse</b>	<b>60</b>
3.2.1	Zone d'extraction	64
3.2.2	Zone de vol libre	65
3.2.3	Zone de détection	67
<b>3.3</b>	<b>Système d'acquisition et traitement des données</b>	<b>69</b>
3.3.1	Chaîne électronique et traitement du signal	69
3.3.1.1	Pulsation des tensions	70

3.3.1.2	Extraction retardée . . . . .	72
3.3.2	Spectres TOF et masse . . . . .	75
3.3.2.1	Acquisition des spectres . . . . .	75
3.3.2.2	Calibration en masse . . . . .	76
3.3.2.3	Mesure en coïncidence . . . . .	78
<b>3.4</b>	<b>Dispositif expérimental CluB . . . . .</b>	<b>81</b>
<b>3.5</b>	<b>Résumé . . . . .</b>	<b>85</b>

---

Ce chapitre a pour objectif d’apporter une description des différents types de dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse ainsi que le système d’acquisition et la méthode de traitement des résultats expérimentaux. Il commence par une description détaillée du dispositif COLIMACON (COLLision entre des Ions et des Molécules ou des Agrégats COMplexes Neutres) qui a permis d’étudier les interactions entre les ions de basse énergie et les systèmes moléculaires présents en phase gazeuse. S’en suit une brève description du dispositif CluB (Cluster Beam) localisé à Prague et utilisé pour étudier les interactions avec des électrons.

## 3.1 Dispositif expérimental COLIMACON

Les interactions entre les ions et les systèmes moléculaires complexes neutres présents en phase gazeuse ont pu être étudiées grâce au dispositif COLIMACON situé sur la plateforme interdisciplinaire ARIBE (Accélérateurs pour les Recherches avec les Ions de Basses Énergies) [52] au sein du GANIL (Grand Accélérateur National d’Ions Lourds). Ce dispositif COLIMACON comporte un appareil de collision en faisceaux croisés entre un faisceau d’ions projectiles et un faisceau de molécules cibles (voir figure 3.1). Enfin, il est possible d’analyser en coïncidences, les produits créés lors de l’interaction au moyen du spectromètre de masse pour comprendre leur mécanisme de formation.

Le faisceau projectile d’ions de basse énergie est produit par une source de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou un canon à ions. Ce faisceau projectile passe d’abord par un déviateur comportant deux plaques servant à pulser le faisceau permet-

tant ainsi de créer plusieurs paquets d'ions. Une lentille électrostatique de type Einzel [53] se trouve à l'entrée de la zone d'interaction pour focaliser le faisceau d'ions dans la zone de collision au centre des électrodes d'extraction (voir figure 3.1).

En ce qui concerne la production des molécules cibles, elle se fait par injection du gaz cible contenu dans une bouteille de gaz provenant directement du fournisseur en passant par une source d'agrégation gazeuse. Elle peut aussi se faire par évaporation d'une poudre ou d'un liquide chauffé non dépendant de la pression de vapeur saturante à température ambiante de la molécule cible. Ces différents modes de production de ces faisceaux cibles seront détaillés dans la section 3.1.2.

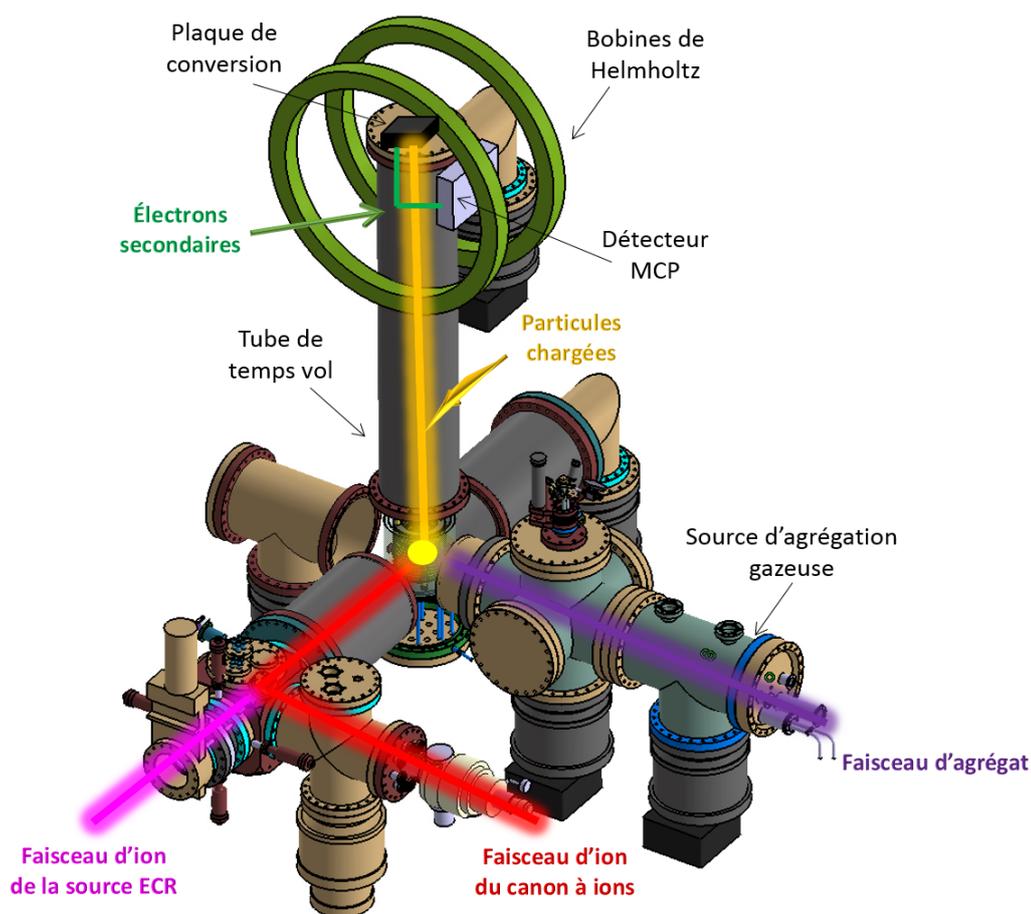


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental COLIMACON.

Afin d'obtenir une meilleure résolution lors de la réalisation des expériences, des

diaphragmes sont placés entre le faisceau cible et la zone d'interaction pour ainsi permettre de réduire la taille du volume d'interaction correspondant au recouvrement des deux faisceaux.

Une fois entrées en collision, ces particules cibles maintenant chargées sont extraites vers le spectromètre à temps de vol au moyen d'un champ électrique créé par des électrodes d'extraction qui sont elles aussi pulsées afin de polariser seulement lors de la coupure du faisceau projectile et éviter la détection « parasites » des ions projectiles.

Les particules traversent ensuite un tube d'un mètre de longueur, soumis à aucun champ, permettant ainsi de voler librement jusqu'à l'extrémité du tube. Une fois arrivées dans cette zone, elles sont ensuite accélérées vers une plaque de conversion portée à haut potentiel, où l'impact des produits chargés sur cette plaque de conversion produit des électrons secondaires. Les trajectoires de ces électrons secondaires sont gouvernées par un champ magnétique créé par des bobines de Helmholtz et ils sont guidés vers des galettes à micro-canaux (Micro Channel Plate *MCP*). L'enregistrement des fragments est analysé par spectrométrie de masse à temps de vol de type Wiley-McLaren.

Enfin, les signaux électriques sortants sont ensuite traités par une chaîne électronique afin d'être convertis en signal temporel permettant ainsi de construire un spectre de masse en temps de vol (Time-of-Flight spectrometer *TOF*) qui donne le nombre d'espèces chargées détectées en fonction de leurs temps de détection. L'ensemble de l'installation et de son principe de fonctionnement seront détaillés par la suite dans les différentes sections de ce chapitre.

Finalement, c'est en analysant ces données que les phénomènes de relaxation, de stabilité et la dynamique de fragmentation des systèmes complexes étudiés tels que les agrégats sont accessibles.

### 3.1.1 Production des faisceaux projectiles

Dans cette section seront décrites les deux méthodes utilisées pour la production des faisceaux projectiles. En effet, ces faisceaux d'ions projectiles de basse énergie peuvent être produits par deux types de sources, la première étant une source de type ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) (décrite dans la section 3.1.1.1) permettant de produire

des ions multichargés, de type  $A^{z+}$ . La deuxième est une source de type canon à ions (décrit dans la section 3.1.1.2) qui permet de produire des ions simplement chargés donc de type  $A^+$  avec  $z = 1$ .

### 3.1.1.1 Source d'ion de type ECR et accélérateur ARIBE

Comme dit précédemment, les ions multichargés sont produits au moyen d'une source de type ECR pour Electron Cyclotron Resonance ou RCE en français, pour Résonance Cyclotronique Électronique [54]. L'obtention de ces ions multichargés se fait par la création d'un plasma chaud et dense confiné magnétiquement, créé à partir d'un gaz injecté (voir figure 3.2). En appliquant un champ électromagnétique de fréquence 14,5 GHz pour une puissance jusqu'à 1000 W [55], et un champ magnétique statique sur ce gaz maintenu à basse pression ( $10^{-5}$  mbar), cela chauffe et arrache les électrons du gaz créant un plasma, pour finalement être ionisé par impact avec les atomes. Les électrons arrachés sont alors confinés grâce au champ magnétique et accélérés par résonance électronique cyclotronique. Une distribution d'états de charge est alors obtenue après ionisation des atomes du gaz. Les ions multichargés parcourent ensuite un tube d'extraction composé d'électrodes, pour arriver dans la ligne de faisceau de l'installation.

Cette source ECR est capable de produire des ions ayant une gamme d'état de charge assez large, allant du proton ( $^1H^+$ ) au xénon trente-trois fois chargé ( $^{129}Xe^{33+}$ ). L'énergie potentielle du faisceau d'ions en sortie de source est égale au produit de la différence de potentiel électrique de référence de la source, noté  $V_S$  exprimée en volts, par le nombre de charges  $z$ .

$$E_P = z \cdot V_S \tag{3.1}$$

Ainsi, les potentiels d'extraction varient entre 5 kV et 25 kV par charge. Cela permet donc d'obtenir des faisceaux d'ions ayant une énergie cinétique  $E_C$  comprise entre 5 keV et 495 keV. En effet, après accélération par cette énergie potentielle égale au produit de la charge  $z$  par la valeur de la différence de potentiel  $V_S$ , elle se transforme en énergie cinétique  $E_C$  (équation 3.2).

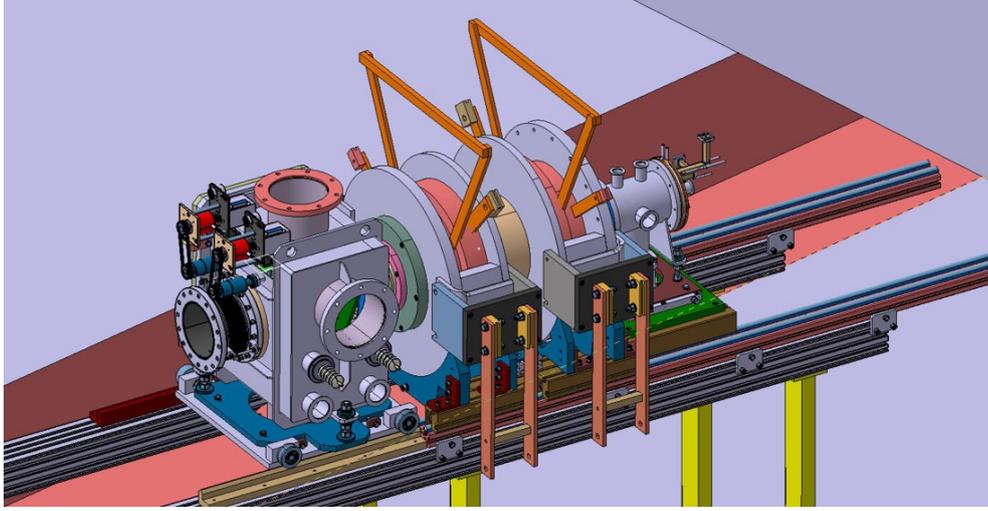


FIGURE 3.2 – Visualisation schématique de la source d'ions ECR.

$$E_P = z \cdot V_S = \frac{1}{2} \times m \cdot v^2 = E_C \quad (3.2)$$

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

$$v = \sqrt{\frac{2 \times E_C}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times z \cdot V_S}{m}} \quad (3.3)$$

La vitesse des ions dans cette gamme d'énergie est inférieure à  $2,19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ , équivalent à 1 unité atomique de vitesse. Cette vitesse varie donc de 0,1 à 0,7 suivant la masse de l'ion et de  $V_S$ . Les ions sont dits alors de basse énergie et la capture électronique est le processus d'interaction dominant. Suite à l'extraction des ions de la source, ceux-ci sont sélectionnés en fonction de leur rapport masse sur charge  $\frac{m}{z}$  puis sont guidés par des multipôles magnétiques jusqu'aux lignes de faisceau voulues.

Un jeu de fentes mobiles verticales et horizontales placées avant et après le dipôle magnétique, permet de modifier la forme du faisceau au détriment de l'intensité du faisceau transporté dans la ligne. Cette dernière est mesurée grâce à une cage de Faraday mobile, située après le dipôle magnétique et indique typiquement un courant continu de quelques microampères.

Deux plaques rectangulaires placées à la sortie du dipôle magnétique et portées au potentiel de -1 kV permettent de pulser le faisceau en paquets d'ions ayant une largeur temporelle de l'ordre de 500 ns. Ainsi, les ions ne peuvent passer si et seulement si

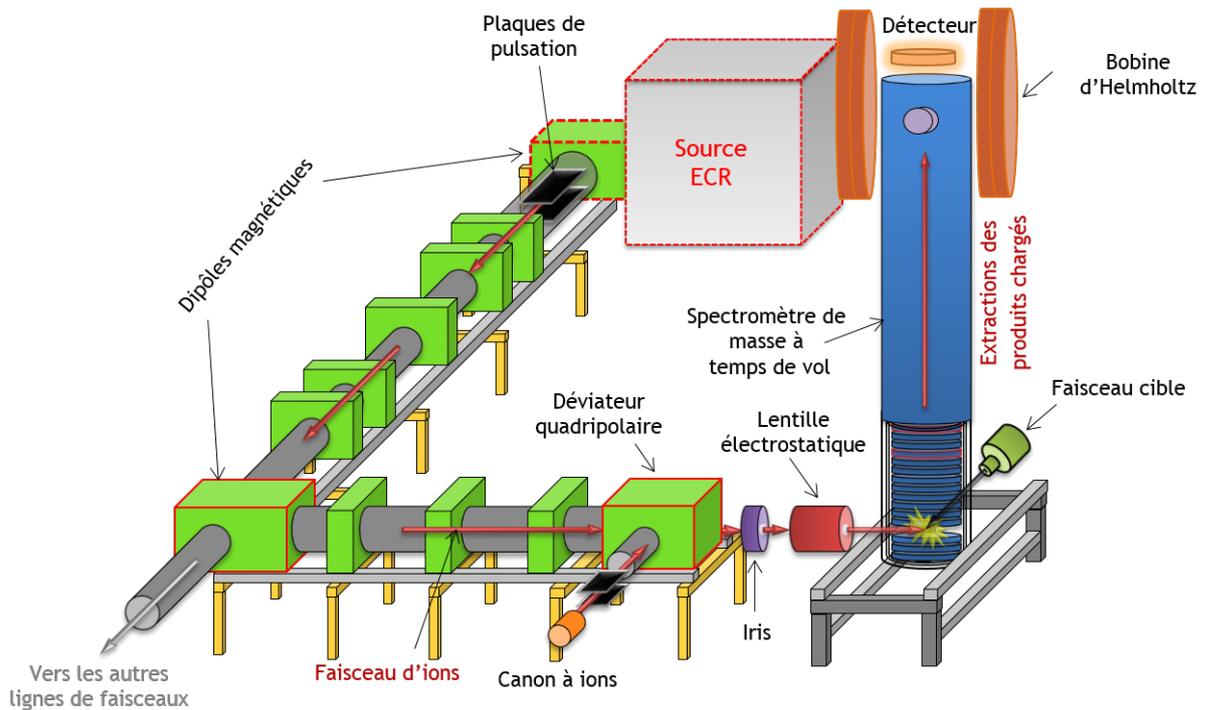


FIGURE 3.3 – Schéma de la ligne de transport du faisceau de la source d'ions ECR jusqu'au dispositif expérimental COLIMACON, installé sur ARIBE.

ces plaques sont maintenues au même potentiel. Une bascule haute tension de marque Behlke commandée par un contrôleur de pulse Quantum Composer permet de pulser le faisceau en faisant passer de 0 à -1 kV l'une des deux plaques et de les dévier pendant une durée. La fréquence de répétition du pulse est de l'ordre du kilohertz réduisant l'intensité du faisceau à quelques nanoampères en bout de ligne avant le dispositif COLIMACON.

Une fois pulsé, le paquet d'ions est guidé jusqu'au dispositif expérimental sur une distance d'une dizaine de mètres grâce à différents éléments d'optique ionique tels que des multipôles électromagnétiques et des déflecteurs électrostatiques et un autre diaphragme permettant de réduire et d'optimiser la forme et la position du faisceau projectile. Des outils de diagnostic permettent de visualiser la forme du faisceau produit grâce à des profileurs et mesurer son intensité avec des cages de Faraday. La pression régnant dans la ligne de transport du faisceau est de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar et est assuré par deux pompes turbomoléculaires et deux pompes cryogéniques. À l'entrée du dispositif, une ouverture modulable par un iris, typiquement ouverte à 3 mm,

placé avant une lentille électrostatique assure l'alignement du faisceau projectile avec le centre de la zone d'interaction. Cette configuration offre la possibilité de choisir entre l'amélioration de la résolution en ne gardant que la partie centrale du faisceau d'ions et la réalisation d'acquisitions rapides en favorisant le taux de comptage.

### 3.1.1.2 Source d'ion de type canon à ions

La grande majorité des résultats des expériences présentés dans cette thèse a été obtenue grâce à un canon à ions de type PHI Model 04-303 de la marque PERKIN ELMER. Ce canon placé juste avant l'iris et la lentille électrostatique, est monté de façon colinéaire au faisceau moléculaire issu de la chambre d'agrégats (voir figure 3.1). Cette source permet de produire des ions simplement chargés dans une gamme d'énergie située entre 1 et 4 keV. Cette dernière apporte plusieurs intérêts au niveau de la pratique expérimentale, c'est-à-dire, l'usage de ce type de source permet de s'affranchir des obstacles lié à l'utilisation d'une source ECR pour lequel, un opérateur formé à la source est obligatoire pour ainsi pouvoir créer, optimiser et transporter le faisceau projectile jusqu'à la ligne souhaitée. De plus, lors des expériences avec une source ECR, la présence d'un personnel permanent est primordiale pour monitorer en permanence la source, ce qui peut empêcher le bon déroulement d'une longue acquisition. Par ailleurs, le temps de faisceau délivré par l'installation ARIBE n'étant pas en libre accès, il faut pour chaque manipulation, effectuer une demande de proposition d'expériences approuvée par un comité d'expériences. Ainsi, l'existence d'une source « miniature » en libre accès procure plus de souplesse quant à l'organisation des expériences voulues. En plus de cela, l'usage d'un canon à ions permet d'accéder à une production des ions à des énergies inférieure à 5 keV, ce qui n'est pas le cas de la source ECR. La gamme d'énergie alors accessible par le canon, permet d'étudier les interactions où le pouvoir d'arrêt nucléaire  $S_N$  devient important et surtout non négligeable par rapport au pouvoir d'arrêt électronique  $S_E$  dans le cas spécifique de l' $\text{Ar}^+$  tel que est discuté dans le chapitre précédent (voir figure 2.5).

Ce canon à ions a été installé durant la thèse de mon prédécesseur Rudy DELAUNAY, en modifiant l'arrivée de la ligne de faisceau projectile dans la zone d'interaction.

Pour ce faire, il a fallu dévier ce faisceau avec un angle de  $90^\circ$  par un déviateur électrostatique cylindrique formé par 4 quarts de cylindre portés à une tension positive ou négative égale à l'énergie du faisceau. Une cage de Faraday placée dans l'axe du canon à ions après le déviateur électrostatique permet de mesurer le courant produit (voir figure 3.4).

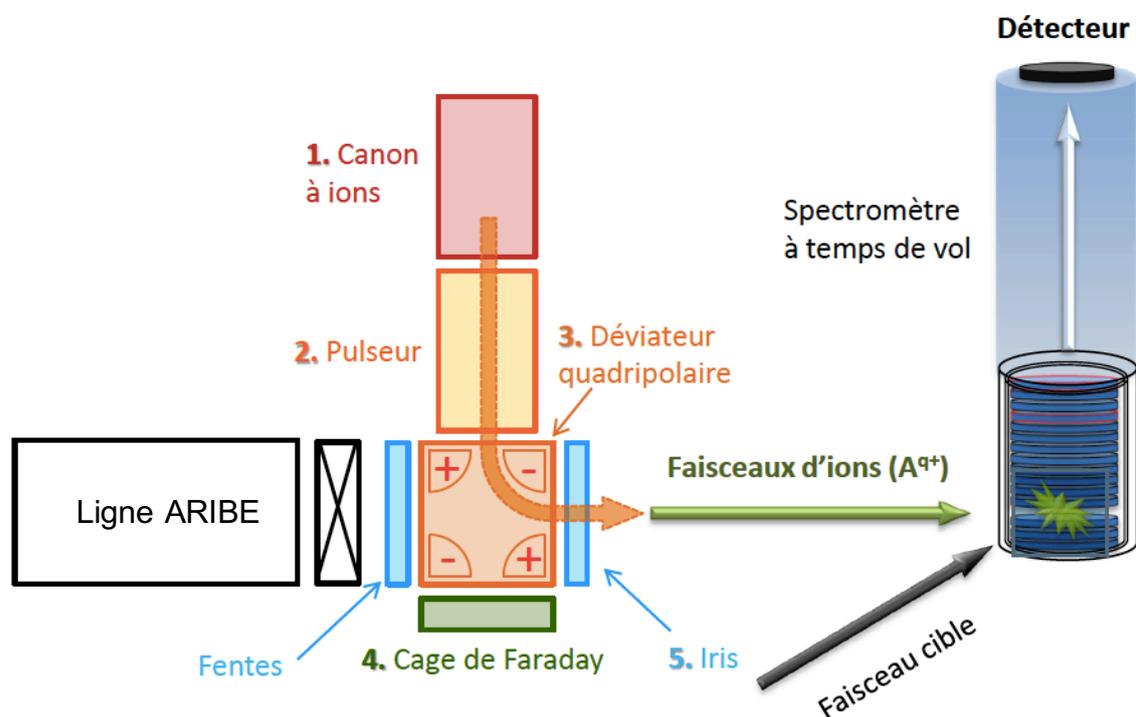


FIGURE 3.4 – Schéma simplifié de l'installation du canon à ions sur le dispositif COLIMACON.

### Production et transport du faisceau

Le gaz injecté est ionisé en passant dans la cavité d'ionisation au moyen d'une vanne micro-fuite. Lorsque le filament du canon à ions, constitué de tungstène et fonctionnant comme une anode, est chauffé, les électrons émis sont attirés par une grille chargée positivement fonctionnant donc comme une cathode (voir figure 3.5). La plupart des électrons passent à travers cette grille et interagissent avec les molécules de gaz entrées dans la cavité d'ionisation. Cette collision éjecte les électrons de valence produisant des ions chargés positivement. Une petite quantité des ions restants est absorbée par la première ouverture. Le courant mesuré sur cette première buse est décrit approximativement par une fonction linéaire en fonction de la pression. Cette première buse sert

aussi à isoler la région de l'ionisation de la région où se trouve les lentilles électrostatiques appelées condenseur et objectif, permettant d'obtenir un pompage différentiel (Fig. 3.6).

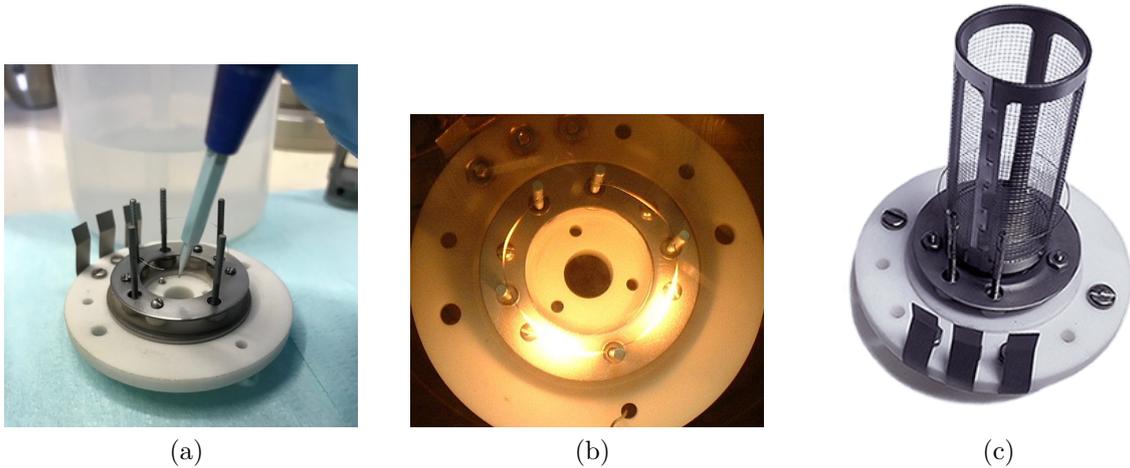


FIGURE 3.5 – Photographies : (a) Montage du filament, (b) Chauffage du filament et (c) cavité d'ionisation (Les deux derniers sont issues du site web du fournisseur).

Puisque le filament, la grille et l'extracteur sont polarisés positivement par rapport à la masse, les ions positifs sont forcés à sortir de la chambre d'ionisation et sont accélérés vers la lentille condenseur. Les ions sont alors focalisés par des champs électrostatiques engendrés par ces deux lentilles. Pour ce faire, la lentille condenseur sert à focaliser les ions arrivant de la première buse jusqu'à la deuxième procurant ainsi un pompage différentiel obtenu grâce à une pompe turbo-moléculaire située entre les deux buses. La lentille objectif quant à elle, sert à focaliser les ions entre la deuxième buse et les déflecteurs pour obtenir un faisceau focalisé (Fig 3.6).

Le diamètre du faisceau d'ions résultant est déterminé principalement par le réglage de la lentille condenseur bien qu'elle dépend aussi de la tension du faisceau. Finalement, deux paires de plaques de déflexions sont utilisées pour dévier le trajet du faisceau d'ions par rapport aux coordonnées des axes  $x$  et  $y$  statiques [56].

Le tableau 3.1 compare certaines grandeurs physiques caractéristiques des faisceaux d'ions projectiles produits par la source ECR et le canon à ions.

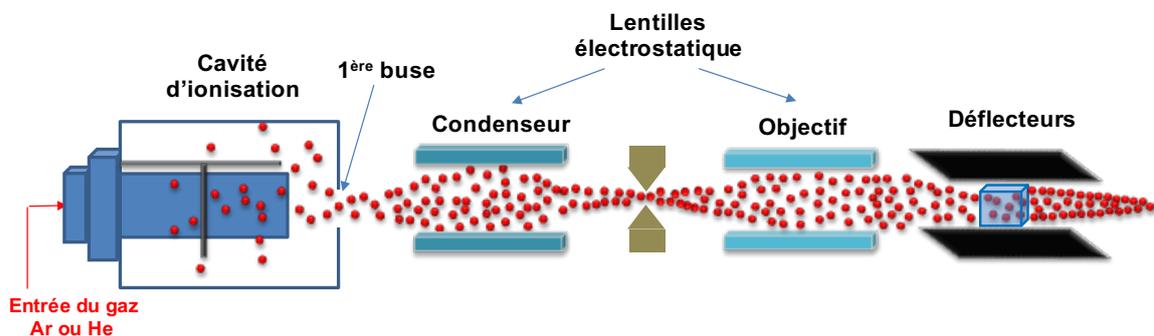


FIGURE 3.6 – Schéma simplifié du canon à ions et du mode de production du faisceau d'ions.

Grandeur physique	Source ECR	Canon à ions
Charge des ions	$1^+ - 33^+$	$1^+$
Énergie des ions (keV)	5 - 495	1 - 4
Vitesse des ions (ua)	0,1 - 0,7	0,03 - 0,07
Intensité du faisceau continu ( $\mu\text{Ae}$ )	1 - 10	$\sim 0,1$
Intensité du faisceau pulsé (nAe)	0,1 - 10	0,01 - 0,1
Durée du pulse d'ions ( $\mu\text{s}$ )	0,5 - 1	2 - 3
Nombre d'ion par paquet	$\sim 10^5$	$\sim 10^4$
Densité du paquet d'ions ( $\text{ions.cm}^{-3}$ )	$\sim 10^4$	$\sim 10^3$

TABLE 3.1 – Comparaison des caractéristiques des faisceaux d'ions projectiles produits au moyen de la source ECR par rapport à ceux du canon à ions.

### 3.1.2 Production des faisceaux cibles

Dans cette section seront exposées deux méthodes de production des faisceaux cibles qui croisent le faisceau d'ions projectiles décrit précédemment. Ces deux faisceaux cibles peuvent être des molécules isolées ou des agrégats, tous deux en phase gazeuse. En ce qui concerne la formation d'un faisceau d'agrégats, cela est permis au moyen d'une source d'agrégation gazeuse où est injectée soit un gaz soit une poudre chauffée dans un four. Par ailleurs, pour ce qui est de la formation des molécules isolées, elles sont initialement présentes soit sous forme d'une poudre qui sera donc chauffée au moyen d'un four isolé afin d'obtenir un jet moléculaire neutre, soit sous forme d'un liquide présent dans une fiole en verre, qui sera directement mis en phase gaz dépendant de la pression de vapeur saturante du composé.

### 3.1.2.1 Source d'agrégation gazeuse

Comme l'indique l'acronyme de notre dispositif COLIMACON, il rend possible la collision des ions avec des agrégats neutres. Dans le cadre de ma thèse, l'objectif étant d'étudier des agrégats d'hydrocarbure linéaire, cela implique l'utilisation primordiale d'une source d'agrégation pour former ces agrégats à partir de molécules, ici déjà présentes sous forme gazeuse. Cette source d'agrégation gazeuse, appelée SAG, s'inspire de celle construite par l'équipe Bréchnignac *et al.* du Laboratoire Aimé Cotton [57]. Elle permet de produire des agrégats neutres atomiques [58] ou encore moléculaires, homogènes [45] ou hétérogènes [59], et surtout, à partir de molécules isolées en phase gazeuse, liquide ou sous forme de poudre également. Les molécules étudiées généralement par cette source sont des molécules d'intérêt biologique [60], des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [45], des fullerènes [61].

### Dispositif pour un solide ou un liquide

La production des agrégats de grande taille se fait par l'évaporation d'un solide ou d'un liquide ou par injection directe d'un gaz dans un gaz froid permettant de thermaliser par des collisions entre les atomes ou les molécules évaporées ou injectées jusqu'à leur condensation. Ainsi, une fois que leur énergie cinétique est assez dissipée par les collisions successives dans le mélange, il peut se produire des collision à trois corps.

La mise en phase gazeuse des molécules à étudier sous forme de poudre se fait par l'évaporation de celle-ci contenue dans un four placé dans une enceinte, communément appelé cloche, faite en acier sous une pression de quelques millibars correspondant à un vide primaire. Dans cette cloche se trouve aussi une entrée permettant au gaz porteur ou gaz tampon d'être injecté, dans le cas présent, le gaz utilisé est très souvent de l'hélium. Ainsi, les molécules évaporées du four passent grâce au gaz porteur jusqu'au canal de condensation qui est lui aussi refroidi à l'azote liquide. Le gaz porteur est refroidi au contact des parois du canal de condensation qui est alors à une température proche de  $-185^{\circ}\text{C}$  thermalisant le jet moléculaire par des collisions successives. De ce fait, les molécules sont agrégées entre elles par des liaisons de type Van der Waals obtenant ainsi en sortie du canal une distribution d'agrégats neutres de taille et de

forme différentes. Ces agrégats passent ensuite à travers un diaphragme de 1,5 mm de diamètre avant d'entrer dans la zone d'interaction. Ce gaz d'hélium emporte les agrégats formés jusqu'au diaphragme puis ils entrent dans une chambre à vide sous une pression de  $10^{-3}$  mbar où ils se détendent pour former le faisceau d'agrégat. Ces agrégats passent ensuite par deux écorceurs à 1 et 5 mm de diamètre respectifs. Le premier permet d'emmener les agrégats à la zone de pompage différentiel où règne une pression de  $10^{-5}$  mbar lors de l'injection du gaz d'hélium. Le second conduit à la zone d'interaction où la distribution d'agrégats obtenue entre en collision avec le faisceau d'ions et permet aussi de centrer le faisceau sur la zone d'interaction gardant une pression proche de  $10^{-8}$  mbar dans la chambre d'interaction. Cette source d'agrégation gazeuse fournit des produits cibles neutres sans sélection en masse des agrégats au préalable. Ainsi, l'ensemble de la distribution d'agrégat interagit donc avec le faisceau d'ions.

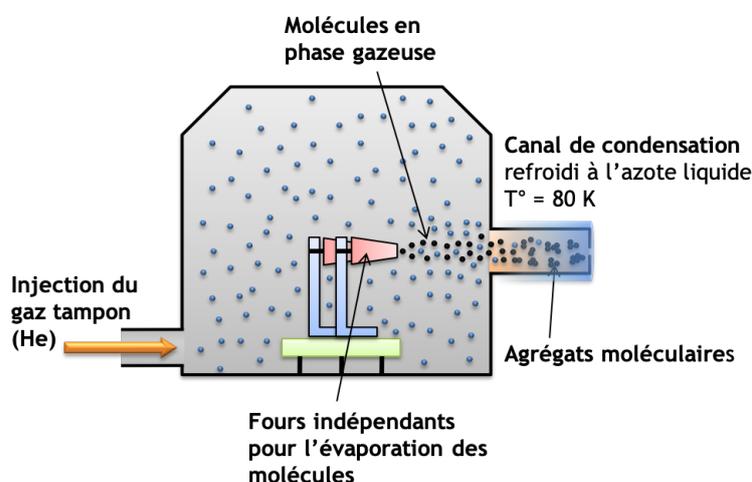


FIGURE 3.7 – Schéma de la source d'agrégation gazeuse avec un four.

En ce qui concerne le principe de production de ces agrégats issus de la source d'agrégation, plusieurs paramètres peuvent influencer cette production. Ces paramètres sont la température du canal de condensation, le flux du gaz porteur et la température du four. Il suffit qu'un seul de ces paramètres soit modifié pour perdre définitivement la distribution d'agrégat optimale.

En effet, si le canal de condensation dépasse une certaine température, les conditions d'agrégation ne sont pas respectées et il n'y a pas de formation d'agrégats puisque

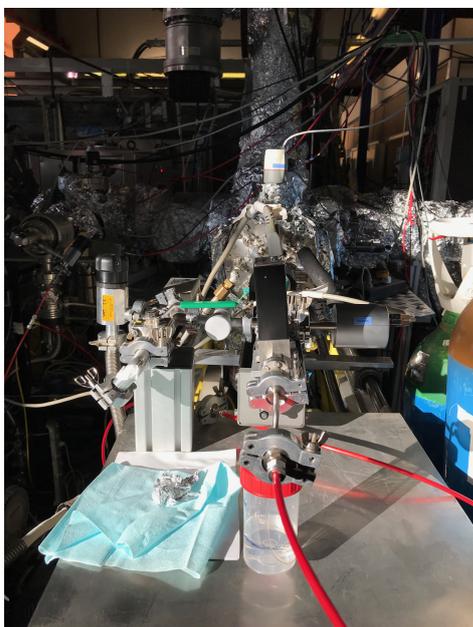
les molécules évaporées restent chaudes. Le refroidissement doit être alors assuré par l'injection d'azote liquide dans un circuit en contact direct avec le canal de condensation permettant ainsi de le maintenir à une température d'environ  $-185^{\circ}\text{C}$ .

Il en va de même pour l'injection du gaz porteur qui joue un rôle primordial au transport des molécules dans l'enceinte et au processus d'agrégation. En effet, si la quantité d'hélium n'est pas suffisante, il y aura moins de collision avec les molécules évaporées et donc la thermalisation sera moins efficace. Cette injection est vérifiée par un contrôleur de flux Brooks 5850EM permettant de contrôler le débit de gaz injecté dans l'enceinte. Dans le cas du système étudié, le débit est maintenu typiquement à  $170\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce gaz est ensuite introduit dans la cloche avec quelques millibars de pressions, au moyen d'un tube en cuivre, coudé à son extrémité par l'arrière du four qui va emporter avec lui les molécules issues du four jusqu'au canal de condensation.

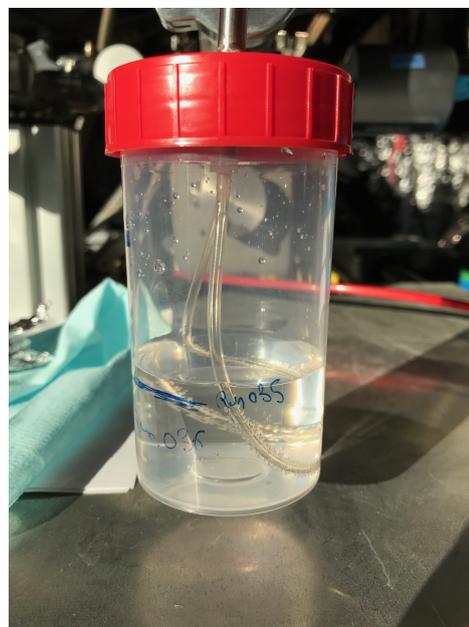
Par ailleurs, le chauffage du four influe d'autant plus la production des agrégats, c'est-à-dire, qu'en augmentant la température du four, la quantité de molécules évaporées augmente aussi permettant d'accroître la probabilité de collision des molécules les unes contre les autres et donc de s'agréger.

Mise à part le fonctionnement de la source d'agrégation gazeuse, celle utilisée sur le dispositif de COLIMACON présente plusieurs particularités rendant possible les expériences. En effet, la capacité du four d'environ  $3\text{ cm}^3$  permet d'obtenir un jet effusif moléculaire pendant une durée pouvant aller jusqu'à 24 heures (cette durée variant en fonction de la température de chauffage du four et de la quantité de poudre introduite). Grâce à elle, la réalisation d'acquisitions de longue durée nécessaires dans le cas de mesures en coïncidence où le taux de comptage est faible ( $\sim 100$  coups par seconde) devient possible. Cela permet également d'effectuer une série d'études avec différents ions sur une même distribution d'agrégat et limite le nombre d'ouvertures de la source d'agrégation gazeuse pour réapprovisionner le four en poudre. En effet, si le cas se présente, l'ouverture de l'expérience nécessite de remettre le dispositif à la pression atmosphérique, sachant que le temps nécessaire pour retrouver une pression de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar dans la zone d'interaction est d'au moins 12 heures. Une autre spécificité de cette source est la possibilité d'installer deux fours en même temps dans

la cloche. Les deux fours ont une capacité de  $0,6 \text{ cm}^3$  et offrent la possibilité de former une distribution d'agrégats mixtes ou encore d'étudier deux systèmes séparément sans avoir besoin d'ouvrir le dispositif expérimental. L'injection du gaz porteur par le biais d'un tuyau de cuivre de forme coudée rend également possible l'étude de système sous forme liquide. Le gaz porteur d'hélium étant amené jusqu'à la cloche par une ligne d'injection, un piquage sur cette ligne permet d'ajouter au flux d'hélium une autre molécule mise sous phase gazeuse par l'évaporation d'un liquide à partir d'un ballon. Cela a permis auparavant de produire des agrégats d'eau pure ou de molécules hydratées. D'autre part, l'étude des molécules hydratées peut être aussi effectuée d'une autre manière que celle indiquée précédemment. L'insertion sur la ligne du gaz porteur, d'un tube en Nafion <sup>®</sup> [62] possédant une membrane perméable, permet de passer l'eau milliQ (ultra pure) contenue dans un récipient, permettant ainsi de transporter de toutes petites particules d'eau de tailles nanométrique qui réussissent à traverser la membrane et à être transportée par l'hélium (voir figure 3.8).



(a)



(b)

FIGURE 3.8 – Photographies du récipient à eau ultra pure injecté dans la ligne d'hélium (à gauche) et avec le tube en Nafion <sup>®</sup> (à droite).

Dans la cas de cette thèse, l'objectif étant d'étudier les réactions issues de l'interaction entre un faisceau d'ions et un faisceau d'agrégats d'hydrocarbures linéaires,

les agrégats obtenus à partir de ces molécules d'hydrocarbures étant initialement sous forme gazeuse, le fonctionnement de l'enceinte décrite au dessus a été modifié pour répondre aux besoins de ces expériences. Ainsi, la méthode de production d'agrégats à partir d'un four n'est pas utilisée lors des expériences faites pour cette thèse.

### **Dispositif pour des gaz**

La modification de l'enceinte pour faire entrer directement une molécule déjà présente sous forme de gaz a été faite pour la première fois sur COLIMACON par un ancien doctorant de l'équipe, Rudy DELAUNAY [80]. Cette modification de la source a permis dans le cadre de ma thèse, d'effectuer mes expériences sans trop de contrainte au niveau du réarrangement mécanique nécessaire aux manipulations des gaz. Ce gaz de molécules isolées présent dans une bouteille de gaz avec son propre système d'injection provenant directement du fournisseur, passe par la même ligne d'injection que celle du gaz d'hélium. Cette injection de gaz est également maîtrisée par l'installation d'une vanne quart de tour Swagelok et d'une vanne microfuite, monitorée par une jauge donnant la variation de la pression dans la ligne lors de l'injection.

La modification de l'enceinte mentionnée plus haut concerne le remplacement du four utilisé pour l'évaporation d'une poudre par un tuyau en cuivre coudé avec un embout plus long que celui utilisé pour l'hélium dans le dispositif précédent, comme le montre la figure 3.9. Ce tube est entouré d'un filament chauffant (de type thermocoax) et arrive à un 1 cm de l'entrée du canal de condensation refroidi par l'azote liquide pour limiter la condensation dans la cloche. Ce thermocoax est constitué d'un fil résistif, noyé dans un isolant en poudre fortement comprimée à l'intérieur d'une gaine métallique étanche. La suite du trajet de ces agrégats sous forme de gaz reste la même en sortie du diaphragme que celle décrite dans le paragraphe des cas du solide. Toutefois, la collision entre les atomes d'hélium froid et les molécules d'hydrocarbures étudiées ici ayant une température de condensation comprise entre -160 et -100°C finissent par boucher le canal de condensation qui est lui refroidi à une température inférieure. Ceci limite donc très fortement la durée des expériences, qui est parfois de quelques heures. Ainsi, cela nécessite un dégazage important du dispositif en arrêtant le système de pompage turbo-moléculaire, en réchauffant par air comprimé, afin d'éliminer la glace

formée au niveau du canal.

À la suite de ces expériences infortunées, une autre modification de la source d'agrégation gazeuse a été faite afin de contrer le problème de bouchon. Une pièce de cuivre se situant sur le nez de la source a été remplacée par un isolant thermique en Teflon<sup>®</sup>. Malheureusement, il subsiste encore un grand travail de ré-optimisation des paramètres de production d'agrégation avec cette nouvelle configuration mécanique.

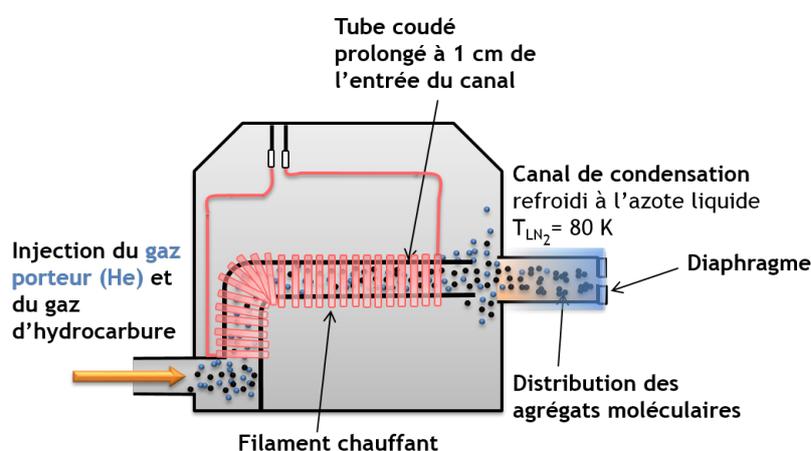


FIGURE 3.9 – Schéma de la source d'agrégation gazeuse pour faire des agrégats d'hydrocarbures.

### 3.1.2.2 Molécules isolées

#### Dispositif pour une poudre

Le dispositif COLIMACON permet de produire un faisceau cible des molécules isolées en phase gazeuse par chauffage d'une poudre contenue dans un four afin d'obtenir un jet moléculaire neutre [63]. Cette poudre commerciale est insérée sans purification préalable, dans un réservoir cylindrique en molybdène ou en acier inoxydable de  $3\text{ cm}^3$  de volume, à l'atmosphère. Un tube de 35 mm de long et 2 mm de diamètre fait du même matériau que le réservoir à poudre, est utilisé comme canal attaché au réservoir qui favorise l'obtention d'un jet effusif en sortie de ce four qui va jusqu'à la zone d'interaction située dans une enceinte maintenue à une pression de  $10^{-9}$  mbar (voir figure 3.10). Ces deux cavités sont entourées de thermocoax dans le même but de chauffer le four et d'évaporer les molécules s'y trouvant. La température de chauffage peut varier

de quelques 10°C jusqu'à quelques 100°C. Cette valeur de température est mesurée en temps réel grâce à un thermocouple situé à la base du four. Toutefois, pour une certaine température, les molécules étudiées peuvent se décomposer par thermolyse. Pour s'assurer que ce phénomène de destruction thermique de la molécule n'ait pas lieu, il est possible de suivre l'évolution au cours du temps du rapport d'intensité entre les fragments du système étudié et le nombre de molécules intactes détectées. Ainsi, lorsque la température augmente et que le rapport n'est pas constant, cela signifie que la fragmentation du système est en partie due au chauffage.

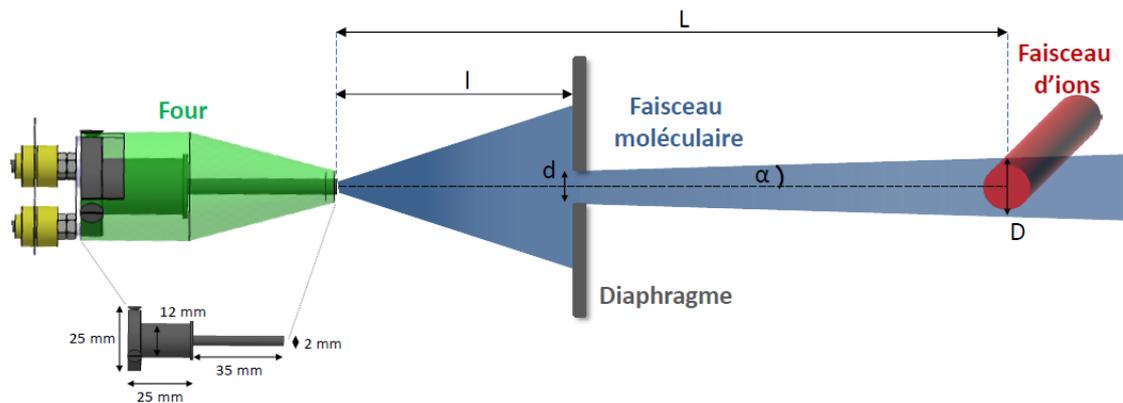


FIGURE 3.10 – Schéma du faisceau moléculaire cible produit par le chauffage d'une poudre dans un four.

Comme le montre la figure 3.10, l'enveloppe du jet en sortie du canal possède une forme conique divergent, c'est pourquoi un diaphragme de 0,53 cm de diamètre est placé à une distance  $l = 7$  cm de la sortie du four, pour réduire le diamètre du faisceau moléculaire cible neutre qui va croiser le faisceau projectile. Ce diaphragme limite la pollution de la zone d'interaction et évite le dépôt de molécules dans le dispositif expérimental. Ce jet moléculaire parcourt donc au total une distance  $L$  de 17 cm jusqu'au centre de la zone d'interaction. Il est ainsi possible de faire une estimation du diamètre du faisceau moléculaire émis donné par la relation ci-dessous :

$$\tan(\alpha) = \frac{d}{2 \times l} = \frac{D}{2 \times L} \iff D = \frac{d \cdot L}{l} \simeq 1,3 \text{ cm} \quad (3.4)$$

avec  $\alpha$  l'angle de divergence et le diamètre  $D = 1,3$  cm qui est supérieur au diamètre

du faisceau projectile (de quelques mm) signifiant donc que le faisceau projectile est celui qui influence la résolution expérimentale.

Dans cette thèse, il n'y a pas eu d'étude de système isolé utilisant ce type de montage. Mais pour des raisons d'observation et l'utilisation de cette méthode expérimentale, j'ai participé aux temps de faisceau ou expériences attribuées aux collaborateurs extérieurs qui utilisaient cette méthode de production de faisceaux cibles [63]. (ex : Chiara N., doctorante du groupe, sur l'hypoxanthine)

### Dispositif pour un liquide

Toujours dans le cas des molécules isolées, il est tout à fait possible d'étudier l'interaction de faisceaux moléculaires qui sont cette fois-ci non pas sous forme d'un solide mais sous forme liquide initialement (comme par exemple pour le furane qui est sous forme liquide à température ambiante,  $T_{fusion} = -85,6^{\circ}\text{C}$  [64]). Pour pallier cette situation, le dispositif du four a dû être remplacé par un tube conduisant le composé à analyser de la bride jusqu'à l'entrée de la zone de collision. Ainsi, les molécules à analyser y sont injectées, par une ligne de gaz constituée d'une vanne micro-fuite et d'une vanne quart de tour de type swagelok avec au bout de la ligne une fiole en verre pyrex contenant le composé à analyser sous forme liquide. Bien évidemment, la ligne étant montée à l'extérieur, il faut pomper avant l'injection car le remplissage de la fiole se fait à l'extérieur d'où le besoin d'un système de pompage primaire à environ  $10^{-2}$  mbar de pression. Dans le cas pratique, le furane étant un composé très corrosif, il a fallu faire attention aux joints utilisés, c'est-à-dire qu'il ne fallait absolument pas utiliser de joint en Viton® (caoutchouc fluoré) car le furane finit par décomposer le caoutchouc qui est incompatible avec certains solvants polaires montrant une résistance faible contre des éthers [?]. Pour ce faire, il a fallu substituer les joints en Viton® par des joints en aluminium, plus résistants à ce type de composé chimique.

De plus, le passage de la phase liquide à la phase gazeuse se fait naturellement, la pression de vapeur saturante du composé étant de 0,658 bar à 20 °C pour le furane, cela ne requière aucun processus spécifique pour sa mise en phase gazeuse. Dans le cas contraire, il est toujours possible de chauffer la fiole à l'aide de bandes chauffantes.

Il est important de noter qu'un processus de dégazage de la fiole au préalable est

nécessaire à la pratique de mise en phase gazeuse. La fiole étant remplie à l'air, pour éliminer la présence des composés contenus dans l'air comme le diazote, le dioxygène, l'eau, le dioxyde de carbone et autres polluants, qui peuvent polluer le spectre de masse, il faut procéder au dégazage de la fiole. Pour ce faire, il faut solidifier le liquide, ici le furane, contenu dans la fiole en la plongeant dans un bain d'azote liquide assez rapidement. De ce fait, les molécules présentes dans l'air sont alors piégées entre la glace du furane formée et l'entrée de la fiole qui est alors fermée par une vanne. Ainsi, ces gaz peuvent être pompés par la vanne de pompage située juste derrière. Ensuite, il suffit tout simplement de réchauffer la fiole avec les mains. Pour obtenir de bons résultats, il vaut mieux répéter ce processus au moins 3 ou 4 fois. Une fois que c'est fait, il n'y a plus qu'à ouvrir la vanne quart de tour et seule la vapeur de furane présente dans la fiole entre dans l'enceinte ce qui permet d'obtenir un faisceau pur de molécules isolées cible.

## 3.2 Spectromètre de masse

Un spectromètre de masse est un instrument qui permet de transformer des molécules dans leur état naturel en ions à l'état gazeux et d'obtenir le rapport masse sur charge  $\frac{m}{z}$  de ces ions où  $m$  est la masse de l'ion et  $z$  sa charge. Il permet aussi de fragmenter ces ions pour obtenir des informations structurales. À partir de cet instrument, il est possible d'obtenir des informations sur la masse moléculaire des molécules individuelles ou associées, leur formule brute, les identités et les stœchiométries d'assemblages moléculaires. De plus, c'est une technique couramment utilisée pour retrouver certaines caractéristiques structurales des molécules complexes comme les motifs structuraux, les motifs de répétitions, les enchaînements de motifs, les extrémités de chaînes, les espèces cycliques, etc... .

L'histoire de la spectrométrie de masse remonte à la découverte de l'électron en 1897 par J.J. Thomson et sa mise en évidence du caractère corpusculaire de la matière à la suite de laquelle il construisit le premier spectromètre de masse. Comparée aux autres techniques d'analyse chimique, la spectrométrie de masse présente plusieurs

avantages en permettant d'avoir une grande sensibilité, une rapidité de mise en œuvre, en offrant une possibilité d'analyse structurale fine et une simplicité des résultats obtenus (visualisation directe des distribution de chaîne macromoléculaire) bien qu'étant accessible à un coût élevé.

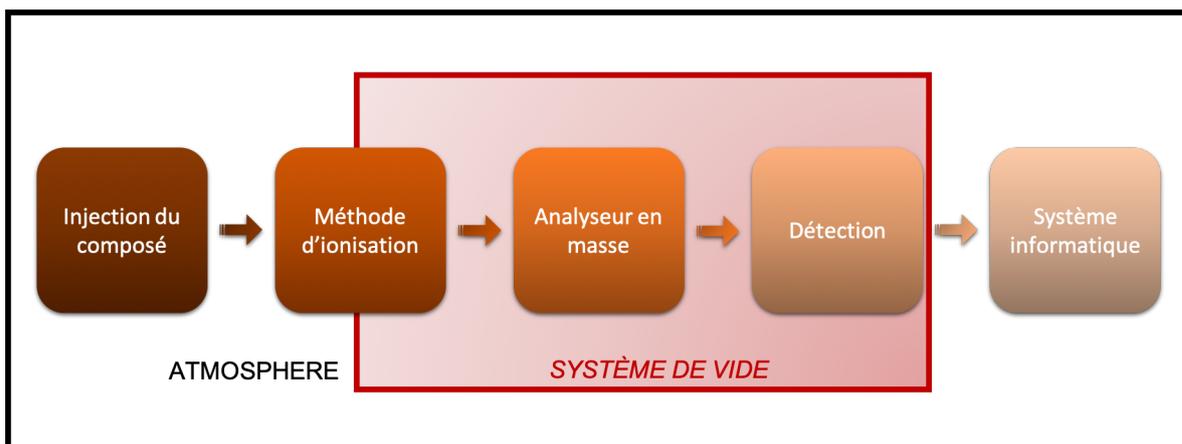


FIGURE 3.11 – Schéma simplifié des différentes parties d'un spectromètre de masse.

Un spectromètre de masse est essentiellement composé de plusieurs parties permettant tout d'abord de produire les ions en phase gazeuse au moyen d'une source d'injection des substances organiques ou inorganiques ainsi que leur méthode d'ionisation. S'en suit, la partie du tri des ions selon leur rapport masse sur charge ou selon leur mobilité ionique grâce à un analyseur, puis une partie pour l'activation et la fragmentation des ions. Enfin, cela se termine par la détection de ces ions et fragments produits (voir figure 3.11). La technique de production des ions utilisée dans cette thèse ayant été présentée dans la section précédente, cette section est centrée seulement sur la partie de l'analyseur. Il existe plusieurs techniques de tri des ions donc plusieurs types d'analyseur en spectrométrie de masse [65]. Ci-dessous sont listés les analyseurs les plus communément utilisés :

1. Secteur magnétique  $\vec{B}$  ou électrique  $\vec{E}$  : la séparation se fait selon une dispersion d'un faisceau ionique continu dans un champ magnétique ou électrique.
2. Analyseur quadripolaire
  - Quadripôle linéaire 2D : un faisceau ionique continu dans un champ radio

fréquence quadripolaire linéaire (2D), l'accumulation et la séparation des ions se font selon la stabilité des trajectoires des ions dans un champ de radio fréquence quadripolaire.

- Trappe ionique quadripolaire 3D : le piégeage des ions et leur séparation se font selon des trajectoires stables dans un champ de radio fréquence quadripolaire.
- 3. Orbitrap : le piégeage des ions entre deux électrodes et leur séparation se font selon des trajectoires stables en mouvement en orbite autour de l'électrode centrale dans un champ électrostatique.
- 4. Résonance Cyclotronique Ionique (ICR en anglais) : le piégeage des ions et leur séparation se font selon une fréquence cyclotronique dans un champ magnétique.
- 5. Spectrométrie de masse à temps de vol (TOF en anglais) : la séparation des ions se fait selon une dispersion temporelle après une distance donnée d'un faisceau d'ions accélérés à une même énergie cinétique due à des vitesses différentes. La séparation se produit selon le temps de vol.

Cette dernière technique d'analyse est celle utilisée ici puisqu'elle répond aux besoins expérimentaux nécessaires pour les études menées. Les avantages de cette technique sont l'obtention d'une large gamme de taille des particules, une efficacité de transmission, une bonne résolution, la rapidité dans l'obtention des spectres (quelques minutes) et leur calibration. Il est possible de détecter tous les fragments chargés induits par collision avec les ions, à condition d'avoir un tube de temps de vol assez grand et une bonne extraction.

Cette section est consacrée particulièrement à la description des différentes régions du dispositif d'analyse. Ce dernier est un spectromètre de masse avec un analyseur à temps de vol de type Wiley-McLaren [66] placé orthogonalement au croisement des faisceaux cible et projectile. Il possède ainsi trois zones : la zone d'extraction, la zone de vol libre et la zone de détection (voir figure 3.12).

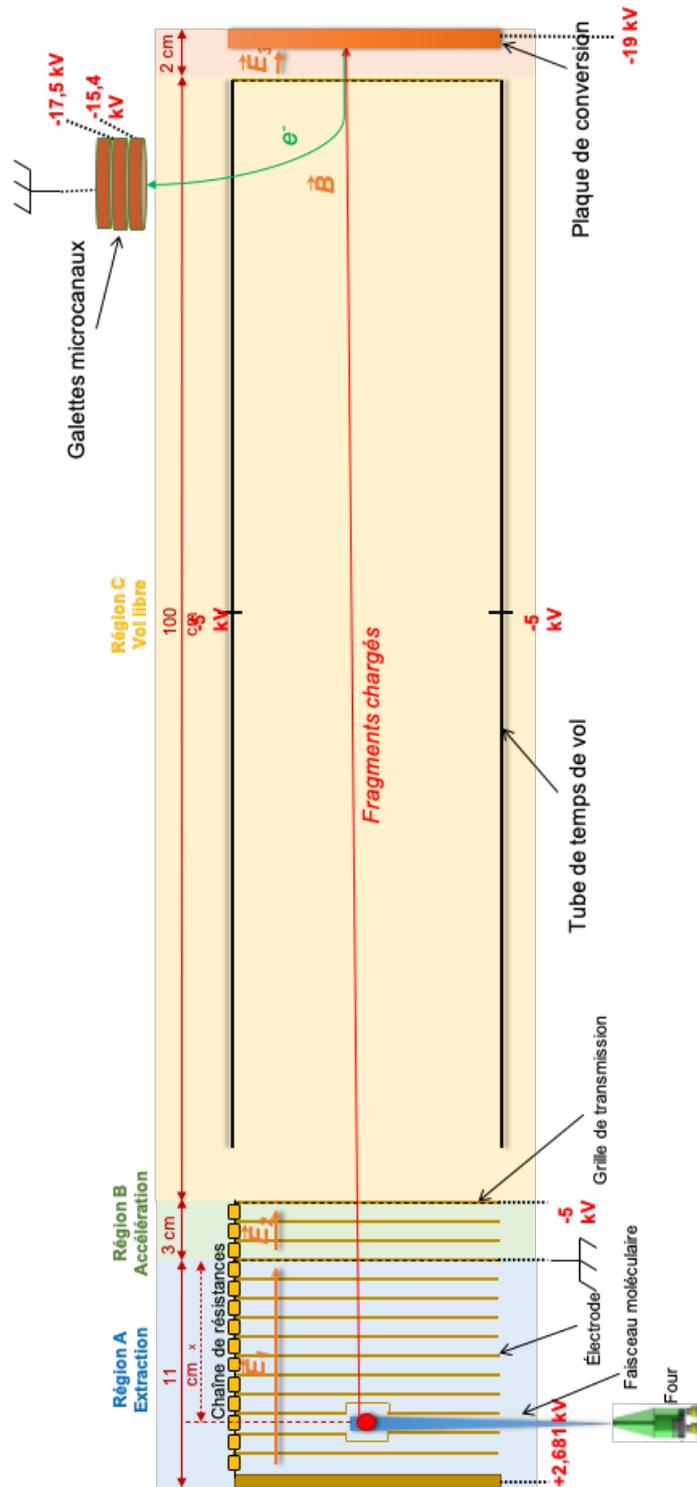


FIGURE 3.12 – Schéma du spectromètre de masse à temps de vol avec la courbe rouge représentant la trajectoire de la particule chargée dans le spectromètre jusqu'au détecteur et en vert celle des électrons secondaires émis de détecteur jusqu'aux gallettes microcanaux.

### 3.2.1 Zone d'extraction

La zone d'extraction est la zone où sont extraits les produits chargés après la collision entre le faisceau d'ions projectiles et le faisceau cible. Cette zone est constituée de 15 électrodes séparées en 2 régions suivant la conception de Wiley-McLaren [67] : la région dite d'extraction (région A) et la région d'accélération (région B). Cela permet de placer le plan de focalisation des particules chargées au niveau des zones de détection améliorant ainsi la résolution du spectromètre. Cette première région A est formée d'une plaque circulaire portée à une tension d'extraction de  $V_{ext}$  de 2,681 kV et de 11 électrodes en forme d'anneau faisant au total 11 cm de longueur (voir figure 3.13.a). Les dimensions de ces anneaux sont les suivantes : 9 cm de diamètre intérieur, 13 cm de diamètre extérieur, d'une épaisseur de 0,1 cm et les électrodes sont espacées de 0,9 cm. La 11<sup>ème</sup> et dernière électrode de cette région étant mise à la masse, il en résulte une différence de potentiel de 2,681 kV. Cet anneau comporte une grille à haute transmission de 94% assurant l'homogénéité du champ qui est aussi assurée par la mise en place d'un pont diviseur de tension créé par une chaîne de résistances de 2,2 k $\Omega$  entre chaque électrode. De ce fait, il est créé un champ électrique  $\vec{E}_1$  de 244 V.cm<sup>-1</sup> permettant ainsi l'extraction des particules chargées. Les résistances se trouvent à l'extérieur du dispositif expérimental et sont reliées aux électrodes par des passages sous vide.

La deuxième région B, comporte les 3 dernières électrodes de mêmes dimensions que les autres, constituant l'autre partie de la zone d'extraction, appelé zone d'accélération faisant 3 cm de longueur. La première électrode de cette zone étant l'électrode mise à la masse de la région précédente, la toute dernière électrode de ce dispositif est portée à une tension de -5,0 kV, également surmontée d'une grille de 94% de transmission. Cela permet ainsi la création d'un champ électrique  $\vec{E}_2$  de 1667 V.cm<sup>-1</sup>. Les deux électrodes intermédiaires sont des anneaux simples. Toutes les électrodes de cette région sont de nouveau reliées par un pont de résistances de 4 M $\Omega$  chacune permettant de former un champ électrique homogène dans cette région.

Cette zone d'extraction fournit ainsi une même énergie cinétique  $E_C$  aux particules chargées à l'aide des deux champs électriques  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ .

La photographie située à droite de la figure 3.13.b, montre la présence d'un écran thermique, un cylindre à paroi creuse hermétique, percé de 4 trous assurant le passage des différents faisceaux entrant en collision. Cet écran est refroidi à  $-196^{\circ}\text{C}$  par l'azote liquide et est placé autour du système d'extraction. Celui-ci permet de piéger à la fois les molécules du gaz résiduel telles que l'eau, le diazote, le dioxygène, le dioxyde de carbone etc... présent dans la zone d'interaction, les molécules restées des expériences précédentes et celles produites pendant les expériences.

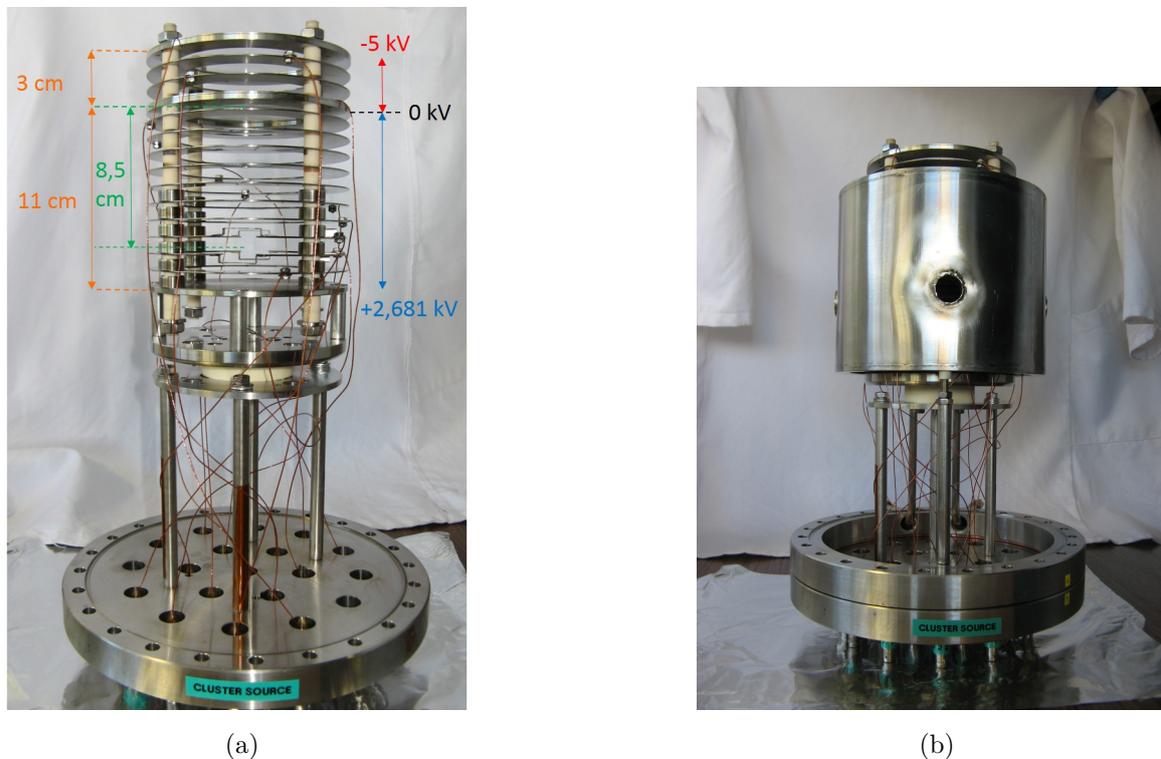


FIGURE 3.13 – Photographies du système d'extraction de COLIMACON avec les dimensions et les tensions appliquées (a) et de son écran thermique (b).

### 3.2.2 Zone de vol libre

Une autre région C, placée à la sortie de la zone d'accélération, est constituée d'un « tube » d'une longueur de 1 mètre formé par deux plaques et des lamelles pour le fermer. Ces deux plaques sont portées au même potentiel de  $-5,0\text{ kV}$  comme la dernière électrode de la zone d'accélération impliquant que les particules gardent une vitesse constante dans cette région. Les lamelles permettent de pouvoir appliquer un champ

électrique transverse. Cette région du dispositif est donc appelée zone de vol libre que traversent les particules chargées ayant une même énergie cinétique  $E_C$  au départ et qui ne sont soumises à aucun champ. Les caractéristiques de ce tube de temps de vol sont les suivantes (voir figure 3.14) :

- 10,3 cm d'espace entre les plaques
- 99 cm de long
- 12 cm de large
- plaques de 0,5 cm d'épaisseur

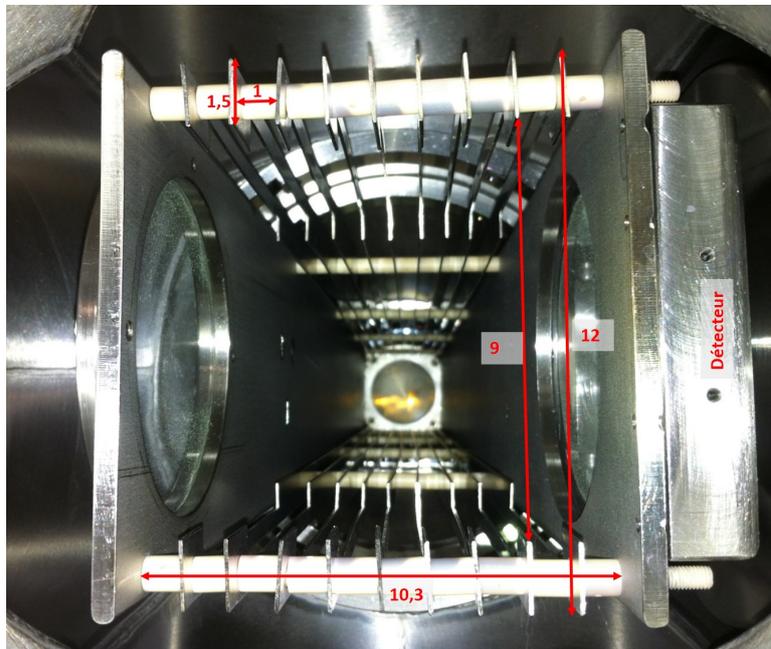


FIGURE 3.14 – Photographie de la zone de vol libre intérieure prise en vue de dessus. Les dimensions sont en millimètres.

Dans le but d'obtenir une homogénéité du champ électrique transverse, des lamelles sont disposées entre les plaques sur le bord du tube de temps de vol. Ces lamelles mesurent 98 cm de longueur, 1,5 cm de largeur, 0,1 cm d'épaisseur et sont espacées de 1 cm (voir figure 3.14). De la même manière que pour la zone d'extraction, une grille du 94% de transmission est placée à la fin du tube afin de garantir un champ électrique homogène. Dans cette configuration, la vitesse des particules  $v$  constante ne dépend que de la masse  $m$  et de la charge  $z$  de l'ion (voir équation 3.3).

Pour connaître le temps d'arrivée des particules  $t_i$ , il est possible de le calculer

grâce à la formule qui suit :

$$t_i = \frac{L}{v} = L \times \sqrt{\frac{m_i}{2 \times z_i \cdot V_i}} \quad (3.5)$$

De cette manière, comme chaque particule produite a sa propre masse, elle aura donc une vitesse différente par rapport aux autres particules et donc un temps d'arrivée différent après la traversée du tube. D'où cela facilitera la séparation de chaque ion en fonction du temps d'arrivée sur le détecteur. De ce fait, plus la zone de temps de vol est grande plus le pouvoir de séparation augmente permettant ainsi d'obtenir une meilleure résolution du spectromètre. Le temps de vol caractéristique d'une particule chargée dans la zone de vol libre est de quelques microsecondes.

### 3.2.3 Zone de détection

Une fois que les particules chargées passent la région de vol libre, elles ne sont pas détectées directement à la fin du tube de TOF mais traitées par un détecteur de type Daly [67][68][69].

Le système de détection est constitué de trois parties : i) une plaque de conversion couplée à ii) deux bobines de Helmholtz et iii) un assemblage de trois galettes de microcanaux portées à une haute tension, sur lesquelles arrivent les électrons déviés par  $\vec{B}$  (voir figure 3.12).



FIGURE 3.15 – Photographies de la plaque de conversion (a) et du détecteur à galettes de microcanaux avec l'anode en cuivre (b).

La plaque de conversion en acier inoxydable est placée à 2,8 cm de la grille à la fin du tube de vol. Cette plaque plate a une forme circulaire avec 15 cm de diamètre. Son épaisseur est de 2,7 cm et est arrondie sur les bords afin d'éviter les claquages. Lors des expériences, le potentiel appliqué à cette plaque est de -19 kV. Le potentiel de la zone de vol libre étant de -5 kV, cela permet de créer un champ électrique  $\vec{E}_4$  de 5 kV.cm<sup>-1</sup>. Les ions alors présents dans le tube de temps de vol sont donc accélérés à une vitesse suffisante pour émettre plusieurs électrons secondaires lors de l'impact de ces cations sur la plaque, garantissant une bonne détection même pour les produits de taille massive. Ensuite ces électrons secondaires sont dirigés sur les galettes de microcanaux grâce au champ magnétique produit par les bobines de Helmholtz faisant 60 cm de diamètre puis sont accélérés grâce à la différence de potentiel entre les galettes et la plaque de conversion.

La détection des électrons est finalement faite grâce à un assemblage de trois galettes de microcanaux couplées à une anode (voir figure 3.15.b). Ces galettes ont une forme circulaire avec 40 mm de diamètre. La conversion des électrons reçus par le détecteur et amplifiés par l'avalanche d'électrons dans les MCP en signal électronique est permise grâce à l'anode en cuivre de forme conique située après les galettes et est mise à la masse par la chaîne électronique. Les électrons de la plaque de conversion arrivent sur la face avant du détecteur qui est portée à une tension de -17,5 kV. La face arrière de la dernière galette est mise à une tension de -15,4 kV représentant une différence de tension de 700 V par galette. Cela permet ainsi de multiplier le nombre d'électrons arrivant sur la plaque et grâce à la présence de ces 3 étages de galettes, ils procurent un gain de l'ordre de 10<sup>7</sup> à 10<sup>8</sup>. Ce dispositif de détection présente plusieurs avantages tels que l'augmentation de l'efficacité de détection tout en restant indépendante du rapport masse sur charge.

## 3.3 Système d'acquisition et traitement des données

Dans cette section est détaillée la chaîne électronique du dispositif COLIMACON permettant l'obtention du signal temporel à partir de la détection des particules chargées jusqu'au système d'acquisition informatique des données.

### 3.3.1 Chaîne électronique et traitement du signal

Comme cela est décrit dans la partie 3.2.3, suite à l'impact d'une particule chargée sur la plaque de conversion, les électrons détectés par les galettes de microcanaux sont transformés en un signal électronique négatif en sortie de l'anode de cuivre. Ce signal présente une amplitude d'environ 100 mV, une largeur temporelle à mi-hauteur de quelques nanosecondes. Le signal passe par un pré-amplificateur produit par la marque ORTEC VT120, qui permet d'augmenter l'amplitude du signal alors négatif, typiquement égale à -1 V. Ensuite ce signal négatif passe par un discriminateur Phillip Scientific Quad 300 MHz Discriminator NIM Model 704, qui met en place un seuil de détection à -230 mV pour le signal provenant de la plaque de conversion. Grâce à cela, il est possible de filtrer le bruit de fond et de ne faire l'acquisition du signal que pour une certaine valeur d'amplitude. Ce discriminateur transforme ensuite le signal impulsionnel négatif en un signal logique négatif NIM ayant une tension fixe de -0,8 V et permet de choisir la largeur temporelle du signal logique réglée à 60 ns pour s'affranchir des rebonds du signal dus à la préamplification et fixer le temps mort de détection.

Le signal temporel en sortie du discriminateur est envoyé à la carte d'acquisition FAST ComTec p7888 qui le convertit en un signal numérique qui sera par la suite interprété par le logiciel p7888 qui crée et analyse les spectres de TOF. Cette chaîne est décrite schématiquement sur la figure ci-contre (voir figure 3.16).

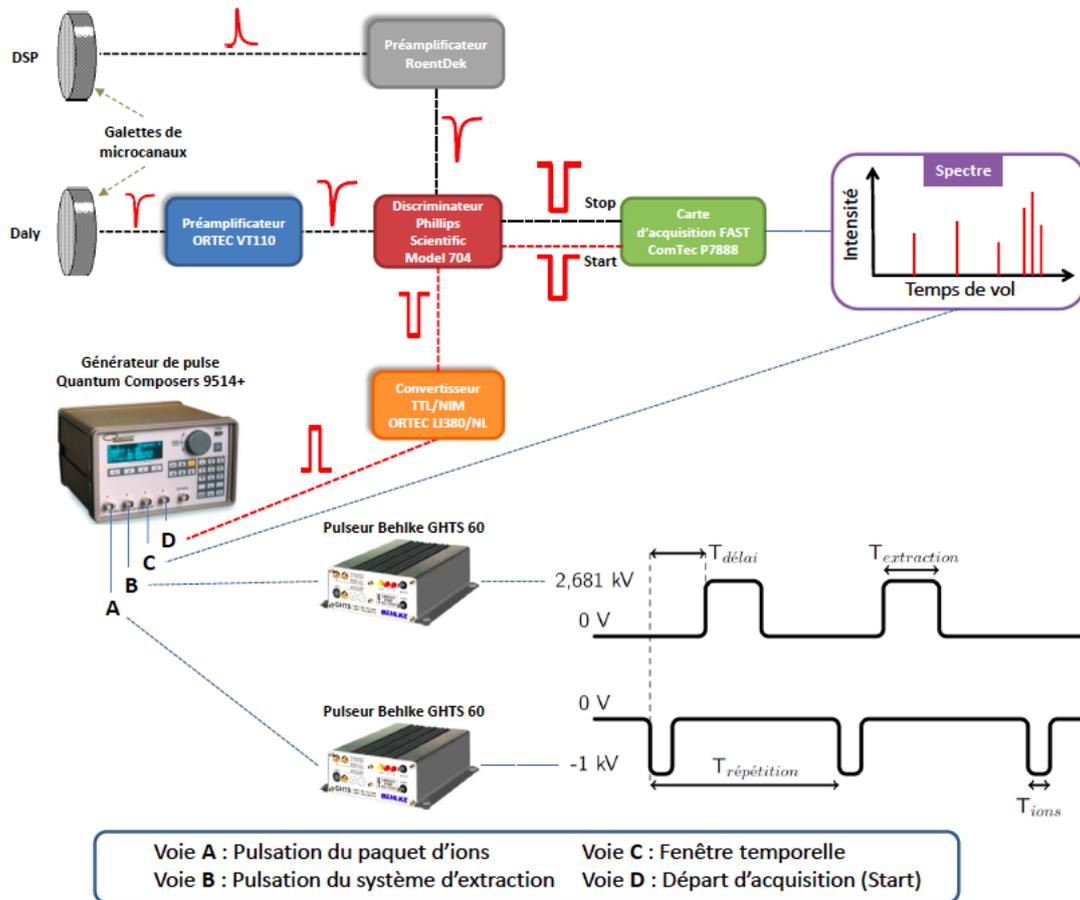


FIGURE 3.16 – Schéma simplifié de la chaîne électronique d'acquisition et des caractéristiques temporelles des tensions pulsées.

### 3.3.1.1 Pulsation des tensions

Le dispositif COLIMACON requiert la pulsation des tensions sur les plaques de pulsation afin de créer des paquets d'ions ainsi que de la tension d'extraction appliquée aux électrodes dans la zone d'interaction pour obtenir l'acquisition des spectres. Le but de pulser les ions est d'extraire les produits cationiques formés lors de l'interaction directement après le passage du paquet d'ions et ainsi éviter l'extraction des ions projectiles qui engendraient les bruits sur les spectres. Le générateur de pulse utilisé ici provient de la marque QUANTUM Composers 9514+ (voir figure 3.16), il génère les signaux logiques (TTL) permettant de basculer les hautes tensions, de synchroniser tous les pulses et les délais avec une fréquence de répétition des pulsations de quelques kHz.

Plusieurs voies sont utilisées pour parvenir à la bonne synchronisation des pulses. Comme il est possible de le voir sur la figure 3.16, la première voie, la voie A, donne le signal pour pulser un paquet d'ions qui va correspondre au temps d'origine  $T_0$  du générateur. Cette pulsation est possible grâce à un pulseur de type Behlke GHTS 60, qui bascule la tension sur une des deux plaques de pulsation entre 0 et -1 kV pendant un temps  $T_{ions}$  pendant que l'autre est toujours maintenue à une tension fixe de -1 kV. Ceci permet donc de laisser passer le paquet d'ions seulement si les deux plaques sont à la même tension - 1 kV. La durée du pulse  $T_{ions}$  habituellement donnée dans la cas des expériences avec une source ECR varie entre 0,5 et 1  $\mu s$  et 3  $\mu s$  dans le cas du canon à ions, bien que tout dépende de l'intensité du faisceau souhaitée.

La voie B commande la pulsation des tensions des électrodes d'extraction de la région A. Elle indique le début de la période d'extraction  $T_{délai}$  en fonction du temps d'origine  $T_0$  et le temps zéro du TOF. La tension d'extraction utilisée est de  $V_{extraction}=2,681$  kV qui est pulsée par une autre bascule à haute tension Behlke GHTS 60. Cependant, ce pulse dépend de la masse des espèces ionisées à extraire et de celle des projectiles. En effet, selon le rapport  $\frac{m}{z}$  et leur énergie, les ions projectiles mettent un délai  $T_{délai}$  différent pour arriver jusqu'à la zone d'interaction. Ainsi, il est donc nécessaire de démarrer l'extraction à la suite du passage de ces ions. Par exemple, pour des ions projectiles  $^{16}O^{6+}$  à une énergie de 48 keV issus de la source ECR, il faut appliquer un temps délai  $T_{délai}$  de 12,3  $\mu s$  pour que la durée de pulse de  $T_{ions} = 1 \mu s$  traverse la ligne de faisceau  $L_{ligne}$  de 8,6 m et sorte de la zone d'interaction.

$$T_{délai} = T_{ions} + \frac{L_{ligne}}{v} = 1 + L_{ligne} \times \sqrt{\frac{2 \times zV}{m}} = 12,3 \mu s \quad (3.6)$$

Pour obtenir une bonne résolution dans le cas des molécules isolées, le temps d'extraction nécessaire est de quelques  $\mu s$ . Tandis que dans le cas des agrégats, contenant une vingtaine de molécules de butadiène par exemple, il est nécessaire ici d'appliquer une tension d'extraction de plusieurs dizaines de  $\mu s$ . L'allongement de la période d'extraction pour les systèmes de grande masses réduit fortement la répétition et augmente la durée de l'acquisition.

Pour la voie C, elle permet de réaliser une fenêtre temporelle de véto sur une

---

partie du signal traitée par le discriminateur permettant de supprimer une partie du spectre de temps de vol où des pics correspondant à des pollutions électroniques ou au gaz résiduel apparaîtraient. Il est aussi possible de s'affranchir du nombre de fausses coïncidences et de ne recueillir que le signal venant des molécules étudiées. Lors des expériences d'agrégats faites ici, on s'affranchit par exemple des pics de l' $\text{He}^+$  dus à la présence de gaz porteur dans la zone d'interaction.

Enfin pour finir, la voie D produit un signal logique TTL envoyé à la carte d'acquisition après conversion en signal numérique NIM puis mise en forme par une voie du discriminateur afin de donner une référence temporelle START au système d'acquisition. Chaque signal associé à une particule chargée arrivant à la détection pour une extraction est appelé STOP. La différence de temps entre le START et le STOP permet de déterminer le temps de vol de chacune des particules chargées. Cette voie peut aussi permettre de décaler l'origine du départ de l'acquisition pour s'affranchir ici des bruits électroniques issus de la pulsation des tensions d'extraction et des pics de pollution de petites masses notamment celles inférieures à celles dues au gaz porteur, l' $^4\text{He}^+$ . Cela engendre une perte d'information sur les pertes d'atomes d'hydrogène ou encore ceux des produits chargés multiples mais permet en contrepartie de réaliser des mesures en coïncidence et ainsi de connaître la nature des espèces chargées provenant d'un même édifice moléculaire complexe chargé plusieurs fois. Le principe de la mesure en coïncidence est expliqué à la fin de ce chapitre.

### 3.3.1.2 Extraction retardée

Une autre amélioration visant à réduire les distributions spatiales et en énergie cinétique initiale pour augmenter la résolution est le procédé dit d'extraction retardée provenant d'un concept ancien « le Time Lag Focusing » (TLF)[66]. Cette technique consiste à introduire un délai entre le pulse d'ionisation et le pulse d'extraction des ions vers le tube de vol permettant ainsi une focalisation spatiale corrigeant la dispersion due à la vitesse initiale des particules chargées. La résolution en énergie de ce type de spectromètre de masse dépend de sa capacité à compenser la dispersion due à la vitesse initiale  $v$  des ions produits après l'interaction. Si on considère quatre particules chargées

de même masse  $m$ , de même charge  $z$ , mais possédant une vitesse initiale  $v$  opposée, les particules colorées blanche, rouge et bleue se dirigent vers le détecteur à la vitesse  $v$  après ionisation à un temps  $T_0$  (voir figure 3.17.a). À l'inverse, la particule verte possédant une vitesse opposée à la direction du détecteur a besoin de faire demi-tour lors de son extraction pour atteindre le détecteur par rapport aux autres particules. On y applique alors le TLF ( $\tau$ ) après extraction au temps  $T=T_0 + \tau$ , ainsi attendre plus longtemps pour se débarrasser des ions qui ont des vitesses trop dispersées et donc une énergie cinétique trop grande (voir figure 3.17.b et c). C'est la différence de temps d'arrivée sur le détecteur entre les trois premières particules et la particule verte, correspondant au temps de demi-tour, qui détermine la largeur en temps de vol, par conséquent, la résolution du pic associé à ces particules. Ce temps de demi-tour ne dépend que de la vitesse initiale de la particule. Cela implique donc que plus  $v$  est important, plus la résolution est faible.

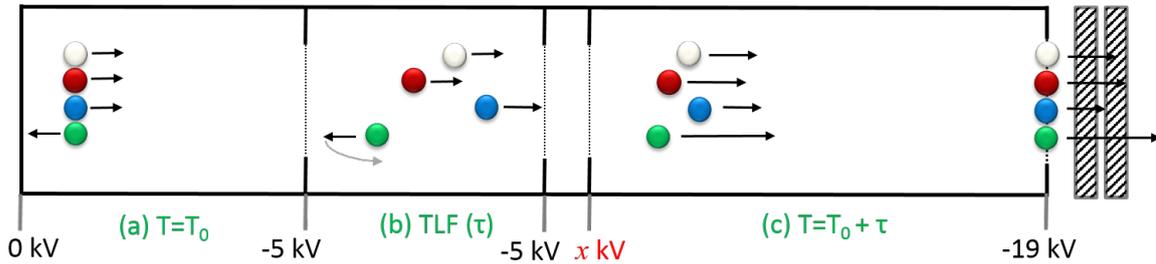


FIGURE 3.17 – Schéma explicatif du parcours des particules cationiques lors d'une extraction retardée. La partie (a) représente l'ionisation des particules à l'instant  $T=T_0$ , la partie (b) représente l'application du délai  $\tau$  et la partie (c) l'extraction à  $T=T_0 + \tau$ .

La figure 3.18 réalisée par Chandezon et collaborateurs [67] sur ce type de spectromètre de masse montre dans le cas d'un proton, l'effet de la variation de la tension d'extraction  $V_{Ext}$  lors de l'application d'une extraction retardée. Ils observent distinctement trois régions de  $V_{Ext}$  pour lesquelles l'application de  $\tau$  modifie le mode de fonctionnement du spectromètre de masse à temps de vol. Pour des tensions d'extraction inférieures à 2,646 kV, aucune résolution spatiale et TLF n'est possible, c'est alors appelé le mode non-résolu. Pour  $2,646 \text{ kV} \leq V_{Ext} \leq 2,79 \text{ kV}$ , une bonne compensation de l'effet spatial est observée, c'est ainsi le mode de résolution spatiale. Le troisième

mode de fonctionnement, appelé mode de résolution en énergie, correspond aux valeurs  $V_{Ext}$  supérieures à 2,79 kV. La résolution spatiale  $\frac{m}{\delta m}$  y décroît, de même que la valeur du délai  $\tau$ . La tension d'extraction  $V_{Ext}$  utilisée avec le dispositif COLIMACON est de 2,681 V. Elle se situe donc dans la zone de la résolution spatiale.

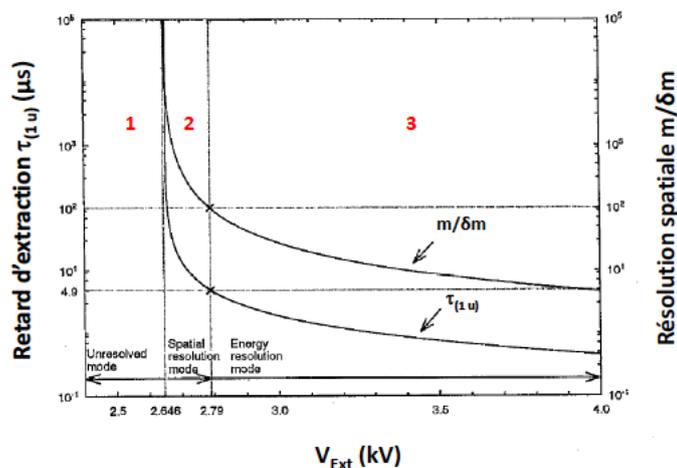


FIGURE 3.18 – Courbes de retard d'extraction  $\tau$  et de résolution spatiale  $\frac{m}{\delta m}$  réalisées par Chandezon et collaborateur pour un proton de masse 1 u et de charge  $z = 1$ , en fonction de la tension d'extraction  $V_{Ext}$ .

La figure 3.19 montre un exemple de l'évolution de la résolution sur les spectres de masse de la collision entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV sur une distribution d'agrégats neutres de pyrène. Les figure a et b correspondent aux spectres de masse où le délai est de 0  $\mu s$ . La figure c montre le spectre de masse dans la région du monomère cationique du pyrène ( $[C_{16}H_{10}]^+$ ) après l'application d'un délai de 5  $\mu s$ . La figure d montre le spectre de masse dans la région du dimère cationique du pyrène sans un groupement  $CH_2$  ( $[C_{16}H_{10}]_2^+ - CH_2$ ) après l'application d'un délai de 7  $\mu s$ . Les figures c et d montrent que lorsque un délai d'extraction est appliqué, une séparation des différentes contributions de chaque produit cationique est observée. Ces dernières sont issues des isotopes, pertes d'atomes d'hydrogène, etc... . Ce qui contribue à une amélioration très efficace de la résolution.

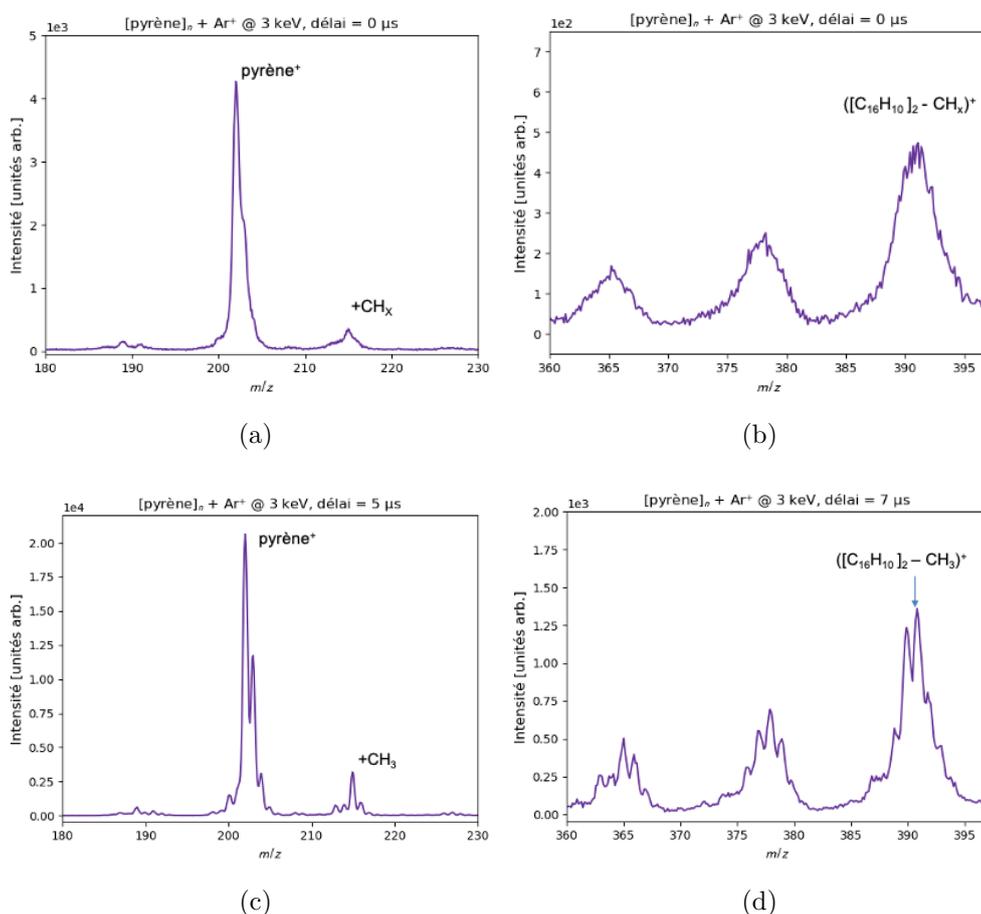


FIGURE 3.19 – Spectres de masse en fonction du délai issus de la collision entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV sur une distribution d'agrégats neutres de pyrène.

Les figure a et b correspondent aux spectres de masse où le délai est de 0  $\mu\text{s}$ . La figure c montre le spectre de masse dans la région du monomère cationique du pyrène ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]^+$ ) après l'application d'un délai de 5  $\mu\text{s}$ . La figure d montre le spectre de masse dans la région du dimère cationique du pyrène sans un groupement  $\text{CH}_2$  ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}]_2^+ - \text{CH}_2$ ) après l'application d'un délai de 7  $\mu\text{s}$ .

### 3.3.2 Spectres TOF et masse

#### 3.3.2.1 Acquisition des spectres

Comme indiqué dans les sections précédentes, grâce à ce type de dispositif, on enregistre à chaque acquisition, un graphe montrant l'évolution de l'intensité de chaque produit chargé positivement détecté en fonction de leur temps de vol ou temps d'arrivée au détecteur, appelé spectre de temps de vol (en anglais *Time-of-Flight* abrégé en TOF). L'unité de temps de vol représenté ici est en nanoseconde. La carte d'acqui-

tion enregistre le temps d'arrivée de chaque ion détecté. Elle reçoit pour chaque cycle d'extraction d'une période  $T_{\text{extraction}}$  un signal logique START donnant l'origine des temps à l'acquisition, et un ou plusieurs signaux STOP correspondant à la détection des particules chargées. Le temps de vol est mis en ligne par pas de 1 nanoseconde de largeur correspondant à un canal. Il est alors possible d'y voir en temps réel le nombre de particules chargées détectées en fonction de leur canal. Cependant, pour connaître la nature des produits cationiques formés au cours de l'interaction, il est nécessaire de calibrer en masse le spectre de temps de vol. Cette calibration, en effet, se fait en fonction du rapport  $\frac{m}{z}$ , avec  $m$  la masse de la particule détectée en unité de masse atomique et  $z$  son nombre de charge. L'explication sur la calibration en masse est détaillée dans la partie suivante.

### 3.3.2.2 Calibration en masse

La conversion d'un spectre de temps de vol en rapport de masse sur charge est possible puisque, comme le montre l'équation 3.5, il existe une relation entre le temps de vol et à la racine carrée du rapport de masse sur charge que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$T_{\text{vol}} \propto a\sqrt{\frac{m}{z}} + b \quad (3.7)$$

Ainsi, il en sort une fonction permettant de calibrer les points en temps de vol par un spectre de masse. Pour ce faire, il faut dans un premier temps récupérer certains points de temps de vol correspondant aux masses connues d'éventuels composés présents dans le gaz résiduel comme l'eau, le diazote, le dioxygène ou même les ions à analyser et leurs fragments, parfois même les polluants restant dans le dispositif après les expériences. Ces points permettront d'identifier la relation entre chaque temps correspondant à chaque pic et il ne reste plus qu'à rentrer leur masse. Cette fonction est une fonction polynomiale d'ordre deux mais ceci n'est valable que si les champs électriques du spectromètre sont parfaitement homogènes. Malgré tout, il subsiste des imperfections impliquant l'insertion de corrections d'ordre supérieur dans l'équation 3.7.

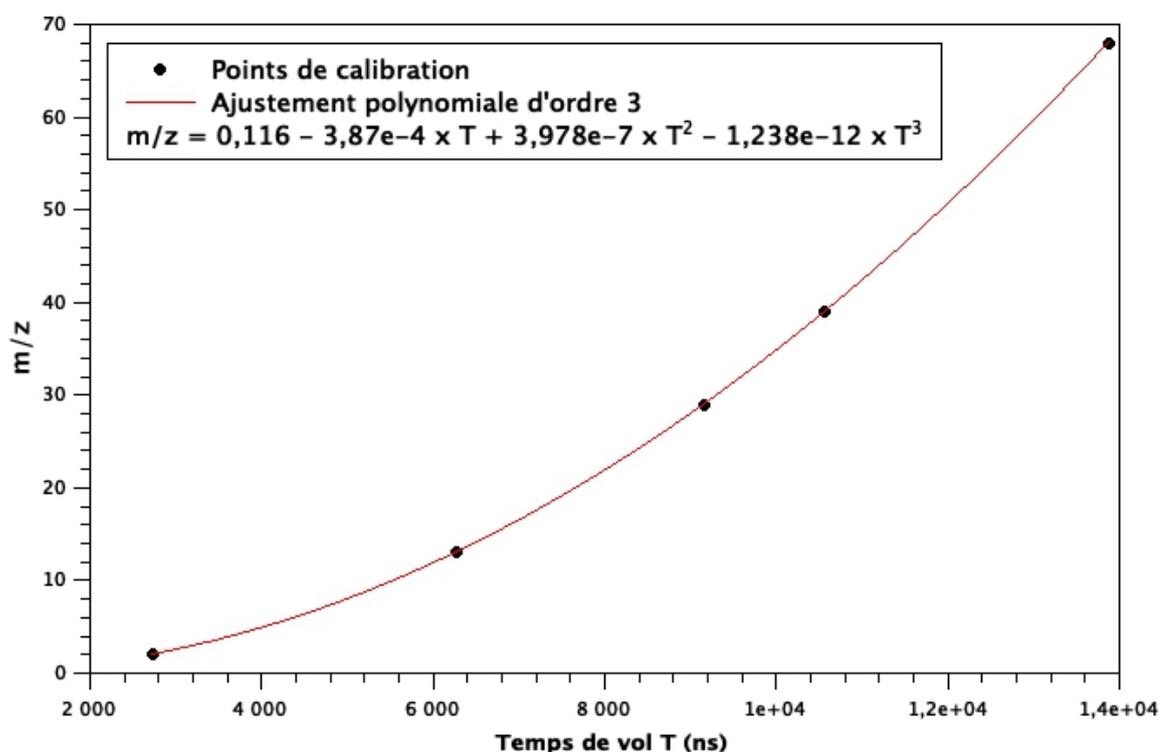


FIGURE 3.20 – Courbe d'ajustement polynomial pour la calibration en masse sur charge du spectre de temps de vol du furane en collision avec  $\text{Ar}^+$  à 3 keV.

La figure 3.20 représente un ajustement (en rouge) des correspondances entre les temps de vol et les rapports de masse sur charge par une fonction polynomiale d'ordre 3 dans le cas du furane en collision avec  $\text{Ar}^+$  à 3 keV.

En haut de la figure 3.21 est présenté un spectre montrant l'intensité de chaque pic en fonction du temps de vol. En bas, est présenté le spectre de masse montrant la même intensité des pics en fonction cette fois-ci du rapport masse sur charge. On observe après calibration, que le pic le plus à droite du spectre a une masse de  $m/z$  68 ce qui correspond à la masse du parent chargé  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ . Plus à gauche se trouvent les pics des fragments du furane qui ont une masse inférieure à celle du parent. Le pic le plus intense observé sur le spectre correspond au fragment  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ayant un rapport  $m/z$  39 et celui du fragment  $\text{CHO}^+$  à  $m/z$  29. On observe aussi la présence d'un pic moins intense que le premier fragment, à  $m/z$  40 qui correspond à l'ion argon utilisé ici comme ion projectile. Le gaz utilisé dans la source d'ion diffuse dans la zone d'interaction où il est ionisé par le faisceau d'ions.

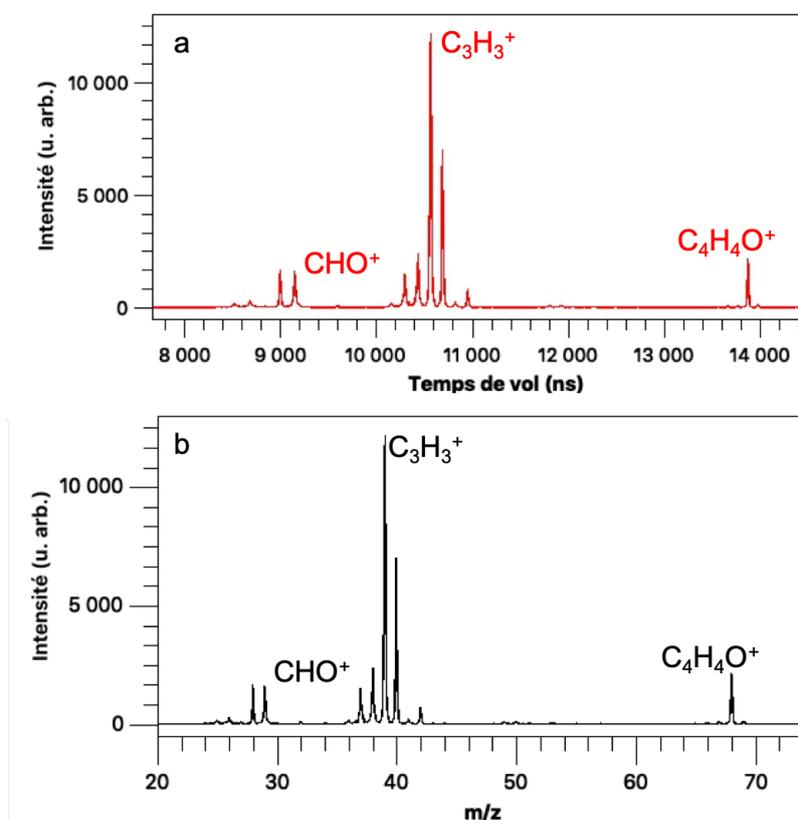


FIGURE 3.21 – (a) : Un exemple de spectre de temps de vol obtenu expérimentalement (furane + Ar<sup>+</sup> @ 3 keV). (b) : Le spectre de masse obtenu par calibration du spectre de temps de vol à partir de l’ajustement obtenu à la figure 3.20.

### 3.3.2.3 Mesure en coïncidence

La mesure en coïncidence permet d’établir les corrélations entre différents fragments qui sont détectés. Pour parvenir à ces mesures, il faut enregistrer les données de toutes les particules chargées arrivées sur le détecteur durant chaque cycle d’extraction. C’est-à-dire, qu’il faut répertorier les temps d’arrivée de chaque particule chargée après leur temps de vol, événement par événement. De cette façon, il est donc possible d’identifier la nature de chaque produit cationique formé en plus de mettre en évidence les corrélations entre chaque couple de fragments chargés. Ceci permet donc d’isoler les différents processus physiques afin de mieux comprendre la dynamique conduisant à une dissociation particulière du système étudié.

Un fichier liste permet d’enregistrer pour chaque cycle d’extraction un nombre  $n$  de stop avec  $n$  un entier positif ou égal à 0. Ce cycle contenant  $n$  particules chargées détec-

tées correspond à un événement de multiplicité  $n$ . Cela explique donc l'enregistrement en mode « événement-par-événement ».

Par conséquent, lorsque deux produits chargés sont détectés durant un même cycle d'extraction, une carte de coïncidence est construite donnant l'information sur l'intensité des corrélations entre ces deux produits.

$$AB^{z+} = A^{z_A+} + B^{z_B+} \text{ où } z = z_A + z_B \quad (3.8)$$

La figure 3.22 ci dessous montre une carte de coïncidence obtenue expérimentalement après interaction d'une molécule de furane et un faisceau d'ions  $O^{6+}$  à 48 keV. L'axe des abscisses représente le temps de vol du cation le plus rapide (celui du fragment A), noté TOF 1. Il représente donc celui ayant un temps de vol le plus court. L'axe des ordonnées représente le temps de vol du cation le plus lent (celui du fragment B), noté TOF 2. À noter que les temps de vol sont exprimés en nanosecondes.

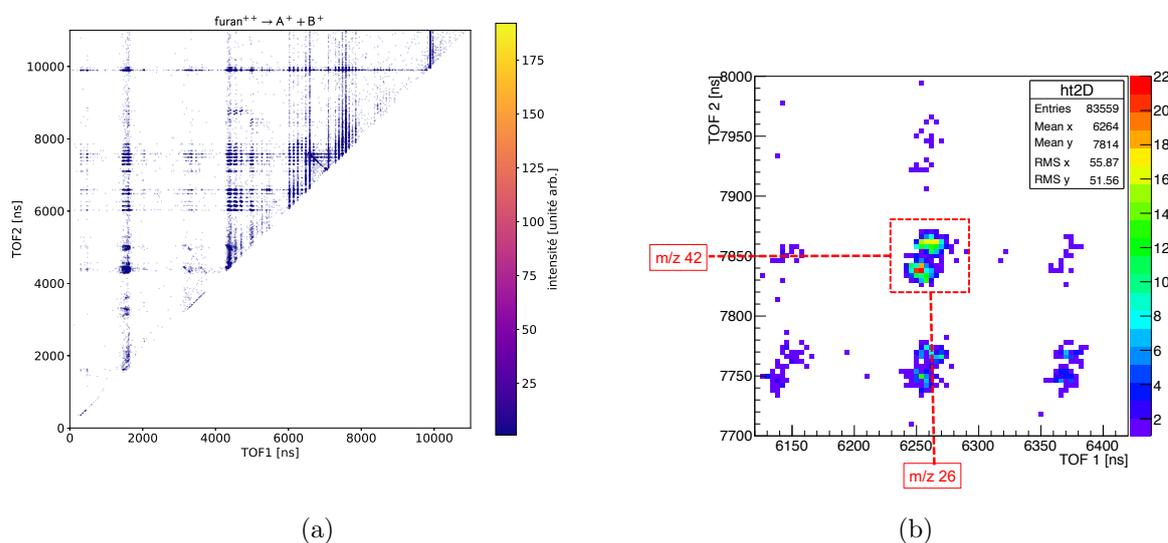


FIGURE 3.22 – Cartes de coïncidence expérimentale obtenue après l'interaction entre la molécule de furane et un faisceau d'ions  $O^{6+}$  à 48 keV. La figure b est seulement un zoom sur une partie de la carte présentée en a). Les temps de vol sont exprimés en nanosecondes.

Ces cartes de coïncidences permettent donc de renseigner sur la dynamique de fragmentation de chaque molécule étudiée ici. Chaque point observé sur cette carte

correspond à un événement. Ensuite, lorsque plusieurs événements correspondant à la dissociation de deux même fragments sont observés, leur point de corrélation fournit une intensité suffisante sur la carte pour créer un îlot de coïncidence, tel que ceux représentés sur la figure 3.22 b. Ces îlots de coïncidences témoignent en effet, du processus de fragmentation de la molécule qui sera au moins doublement chargée.

À partir des ces îlots, il est possible d'en ressortir une pente qui définit le processus de fragmentation impliqué dans la formation de deux fragments [70]. Cette pente peut être aussi calculée selon l'équation 3.9 suivante :

$$pente = -\frac{\Delta T_B}{\Delta T_A} = -\frac{m_B \times v_B}{z_B} \times \frac{z_A}{m_A \times v_A} \quad (3.9)$$

Ces fichiers listes sont traités numériquement grâce au logiciel ROOT [71] créé par le CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) qui permet de regrouper tous les événements en fonction du nombre de STOP, c'est-à-dire de particules chargées qui sont détectées. Grâce à cela, il est possible de tracer un spectre 1-stop qui viendrait d'une simple ionisation du système induite par la désexcitation due à l'évaporation d'atomes ou molécules neutres. De la même manière, un spectre 2-stop traduirait la fragmentation d'un système doublement chargé et ainsi de suite. Cependant, l'obtention de chaque spectre à n-stop dépend très fortement de l'efficacité de détection de l'appareil. Ici, la région de détection comportant 3 grilles ayant un pourcentage de transmission de 94%, 94% et 94 %, l'efficacité de détection n'est que de  $0,94 \times 0,94 \times 0,94 = 0,83$  donc 83%. D'où quelques unes des particules chargées les traversant peuvent être perdues dans la zone de détection.

Le plus gros des inconvénients lors des acquisitions des données expérimentales par des cartes de coïncidences sont les point de coïncidences fortuites. Ces derniers sont le résultat d'une probabilité que plus d'un projectile du paquet d'ion ait interagi lors du même cycle d'extraction et que ces fragment détectés sont issus de plusieurs événements. Ce qui n'est donc pas intéressant. Par conséquent, pour éviter au maximum ces événements fortuits, il faut soit appliquer à la pulsation d'extraction, une fréquence très élevée soit réduire fortement l'intensité du faisceau d'ions projectiles. Il en découle ainsi un taux de comptage de seulement quelques dizaines de Hz. Ce qui augmente

donc considérablement le temps d'acquisition, soit une durée d'environ 12 heures pour chaque acquisition afin d'obtenir une bonne statistique pour analyser les différentes voies de dissociations impliquées dans la désexcitation de la cible après collision.

### 3.4 Dispositif expérimental CluB

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'étudier l'interaction entre des agrégats d'hydrocarbures linéaires et des particules ionisantes comme les ions, les électrons ou les photons pour comparer l'importance des excitations nucléaires et électroniques sur les processus de croissance moléculaire. Cependant, le dispositif COLIMACON utilisé jusqu'alors permet seulement d'étudier les interactions avec des ions. Ainsi, l'étude de l'interaction des agrégats d'hydrocarbures linéaire avec des électrons a été possible grâce au dispositif expérimental Cluster Beam alias CluB grâce à la collaboration avec Jaroslav Kočíšek et son équipe à Prague [72].

Cluster Beam ou CluB est un dispositif expérimental développé dans le groupe de U. Buck à l'Institut Max Planck situé à Göttingen. Il a été ensuite transféré en 2005 à l'Institut de Chimie - Physique J. Heyrovsky appartenant à l'Académie des Sciences Tchèque. Depuis il a été considérablement amélioré après renouvellement du système de pompage à vide et l'obtention de nouvelles sources lumineuses comme le laser à colorant Fine Adjustment et le Laser Vision IR-OPO. De plus, ils ont mis à jour leurs systèmes d'analyses avec deux analyseurs : un Velocity Map Imaging VMI et un spectromètre de masse à haute résolution.

Le CluB a été conçu comme un outil expérimental complexe utilisant une source d'agrégation compacte ayant la possibilité de sélectionner la taille. La sélection en taille des agrégats, basée sur les collisions élastiques avec le faisceau moléculaire d'hélium, n'est limitée qu'aux petites masses. Par conséquent, le système de vide a été conçu seulement pour des expansions de basses pressions ne formant qu'une distribution d'agrégats pouvant contenir jusqu'à une trentaine de molécules. Le schéma du dispositif est montré en figure 3.23.

L'échantillon étudié est détendu dans le vide par un jet supersonique ou des sources

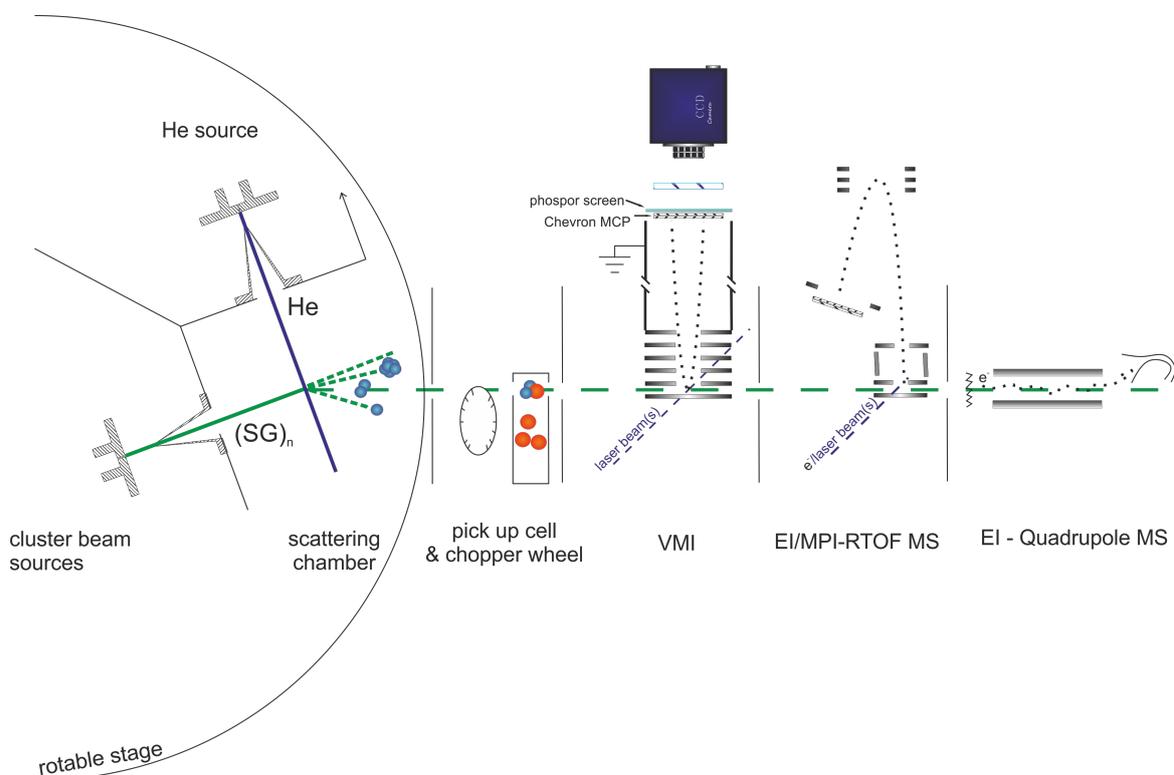


FIGURE 3.23 – Schéma du dispositif expérimental CluB.

d'expansion liquide ou gaz plus sophistiquées. Après l'expansion, le faisceau moléculaire formé passe à travers un écorceur dans la chambre de diffusion. C'est dans cette dernière chambre que les agrégats du faisceau sont déviés perpendiculairement par le faisceau d'hélium permettant de doper ces molécules en fonction de leur masse. Ensuite arrive la chambre de sélection composée d'une cellule de dopage et de deux roues permettant de pulser le faisceau. Cette cellule de dopage est une petite région avec une pression poussée, où les molécules dans la cellule peuvent se coller aux agrégats qui la traversent. Alternativement, cette même cellule de dopage, faite en métal, est utilisée lorsque des molécules initialement sous forme solide peuvent être évaporées. L'une des roues joue le rôle de sélecteur par rapport aux vitesses des molécules utilisées, en complément de la diffusion d'hélium dans la procédure de sélection de la taille des agrégats. La seconde roue est utilisée comme pseudo-aléatoire pour une mesure précise des distributions de vitesse des molécules dans le faisceau moléculaire. C'est une mesure basée sur la méthode de corrélation croisée [73], utilisée parfois lors des mesures de sections efficaces d'adsorption [74] qui ne sera pas discutée ici.

Dans la quatrième chambre, à 60 cm de la source d'expansion, se trouvent les deux analyseurs, un *Velocity Map Imaging*, qui ne sera pas discuté ici puisqu'il n'a pas été utilisé lors de nos expériences, et l'autre, un spectromètre de masse TOF à réflectron haute résolution.

Enfin dans la dernière chambre, se trouve un spectromètre de masse quadripolaire de type Extrel, capable de surveiller en continu la stabilité du faisceau moléculaire. Pour ce faire, il utilise une cathode à coupelle maillée avec une émission importante d'électrons dans la gamme du mA, ce qui entraîne une sensibilité élevée du spectromètre. À l'exception de l'alignement du faisceau, il est également utilisé dans les mesures de distribution de vitesse en combinaison avec la seconde roue pseudo-aléatoire.

Dans le cadre des expériences utilisant les électrons, il était tout naturel d'utiliser le spectromètre de masse TOF. Ce dernier est monté perpendiculairement à l'axe du faisceau moléculaire croisant le faisceau d'électrons. C'est un analyseur à temps de vol qui a été perfectionné par l'introduction de miroirs électrostatiques ou réflectron [75], dont le but est de corriger la dispersion en énergie cinétique des ions à la sortie de la source. Le réflecteur est constitué d'une série d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants (sens opposé à ceux de la source) qui définissent un champ électrique repousseur homogène. Considérons une série de trois ions de même masse ayant des énergies cinétiques initiales différentes, plus l'énergie cinétique initiale de l'ion sera élevée, plus le temps passé dans les régions libres de champ (situées avant et après le réflectron) sera court, mais le temps passé dans le réflecteur sera grand car la réflexion se produit plus profondément dans le réflecteur. Les ions pénètrent en effet, dans le réflecteur jusqu'à ce qu'ils aient une vitesse nulle. Ils sont alors de nouveau accélérés dans une direction opposée et ressortent du réflecteur avec la même vitesse qu'ils avaient à l'entrée. L'ion ayant la plus grande énergie cinétique initiale a finalement un trajet plus long. Il en résulte une focalisation temporelle des ions en choisissant bien les champs électriques (voir figure 3.24).

L'avantage de ce type de dispositif est qu'il est possible de comparer directement les données des expériences utilisant différentes méthodes d'ionisation puisque le faisceau d'agrégat moléculaires est obtenu à partir d'une même source d'agrégation.

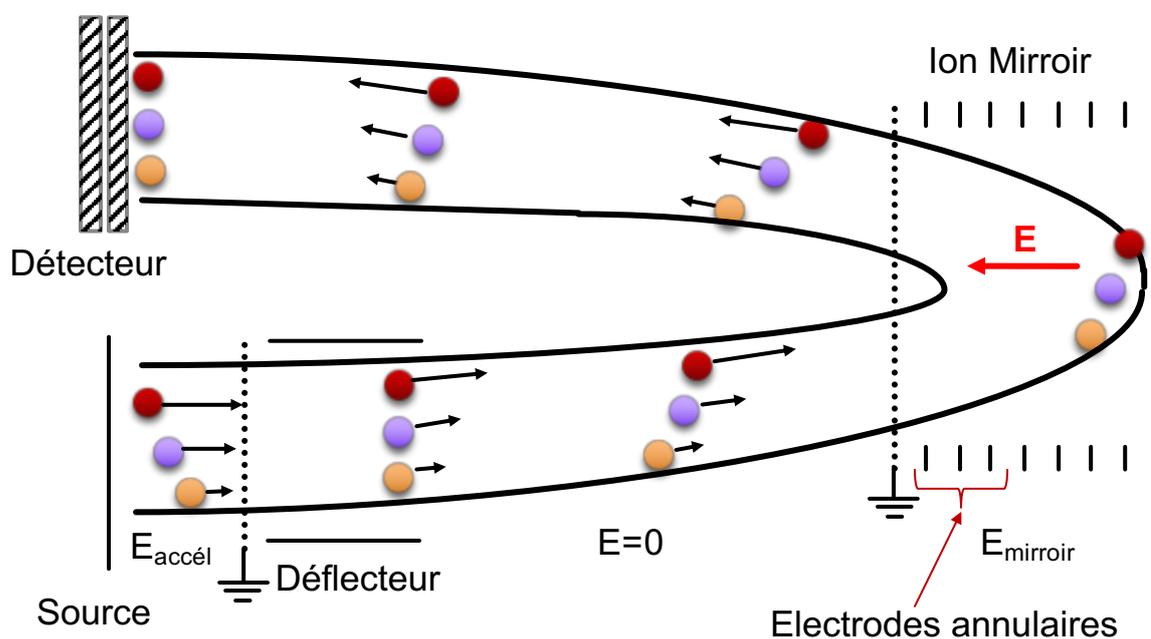


FIGURE 3.24 – Schéma du principe d'un réflectron en spectrométrie de masse TOF développé et construit par Mamyrin *et al.* en 1973.

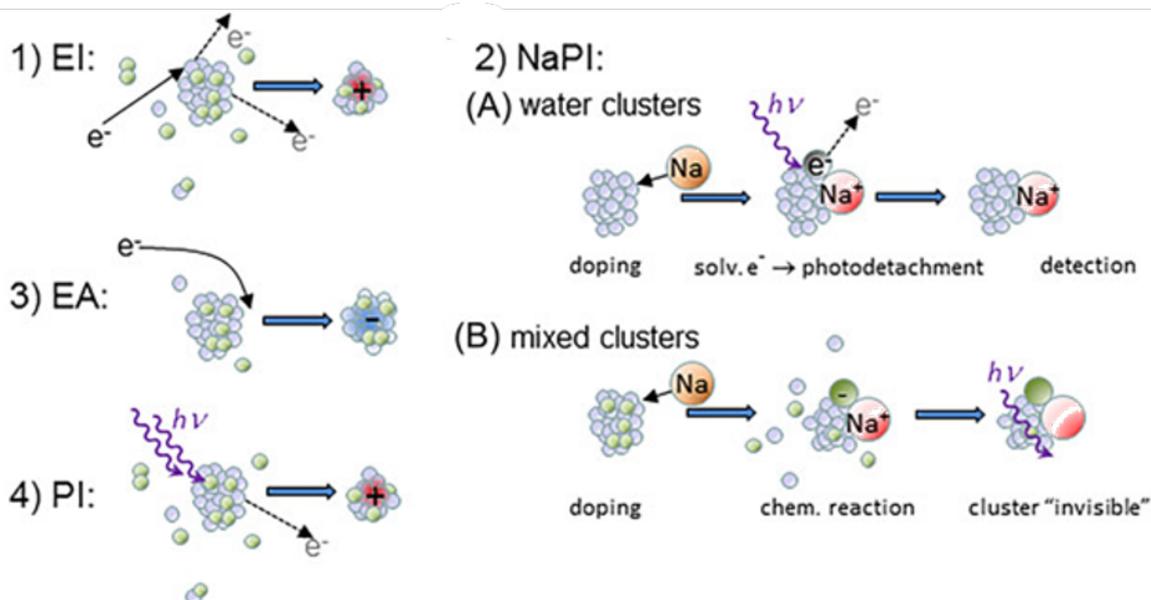


FIGURE 3.25 – Schéma du dispositif expérimental CluB et les différents méthodes d'ionisation pour la spectrométrie des agrégats : VMI – Velocity Map Imaging ; TOFMS – Spectromètre de masse TOF à réflectron ; QMS – Spectromètre de Masse Quadripolaire ; EI – Ionisation Électronique (positive) ; NaPI – Dopage au sodium et photo-détachement des électrons solvatés ; EA – Attachement Électronique ; PI – Ionisation multiphotonique. [76]

Grâce à ce type de dispositif, la gamme d'énergie des électrons qui entrent en collision avec le système moléculaire étudié peut aller de 0 à 90 eV permettant d'ioniser des agrégats soit positivement donc l'ionisation électronique (IE) soit négativement donc l'attachement électronique (EA). Ainsi, les deux polarités ioniques peuvent être détectées. Les agrégats peuvent également être ionisés par photons multiples qu'ils soient résonants ou non, grâce aux lasers UV/Visible. Enfin, une méthode spéciale de dopage au sodium et la photoionisation ultérieure (NaPI) a été mise en œuvre qui est une technique d'ionisation sans fragmentation pour certaines espèces d'agrégats. Toutes ces méthodes sur CluB sont représentées schématiquement sur la figure 3.25 [76].

## 3.5 Résumé

Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse pour réaliser les expériences sont les dispositifs de COLIMACON basé à Caen et de CluB basé à Prague. Ces derniers sont des appareils de faisceaux croisés couplés à un spectromètre de masse à temps de vol.

Le premier permet la production de cibles neutres en phase gazeuse sous la forme d'un jet moléculaire de molécule isolée ou bien d'une distribution d'agrégats issue d'une source d'agrégation gazeuse. Les cibles peuvent être produites à partir d'un liquide, d'un gaz ou d'une poudre à évaporer qui croiseront un faisceau d'ions projectiles issu d'une source ECR ou d'un canon à ions.

Les particules chargées positivement produites lors de l'interaction avec les ions sont extraites par un jeu de deux champs électriques respectant le principe de Wiley-McLaren permettant une focalisation maximale. Les temps de vol des particules chargées dépendent de leur masse  $m$  et de leur charge  $z$ . Lorsque ces particules traversent une zone de vol libre, elles sont différenciées selon leur rapport masse sur charge. La détection de ces particules se fait par un détecteur de type Daly ayant une efficacité indépendante de la masse. Le système d'acquisition utilisé ici permet d'enregistrer les données de tous les produits cationiques détectés pour chaque interaction entre le

projectile et la cible moléculaire permettant l'étude des corrélations entre plusieurs fragments chargés issus des collisions.

Le deuxième dispositif utilisé ici permet aussi la production de cibles neutres en phase gazeuse, mais cette fois-ci sous la forme d'un jet supersonique à basse pression formant une distribution d'agrégats qui peut être sélectionnée en taille. Ces molécules cibles croiseront ici, un faisceau d'électron projectile issu d'une cathode. Dans ce dispositif, le spectromètre de masse TOF est couplé à un réflectron qui permet de corriger la dispersion en énergie cinétique des ions à la sortie de la source.

# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux

### Sommaire

---

<b>4.1 Étude de la croissance moléculaire influencée par différentes familles d'hydrocarbures linéaires . . . . .</b>	<b>90</b>
4.1.1 Un alcyne : Acétylène . . . . .	90
4.1.2 Un alcène : Buta-1,3-diène . . . . .	93
4.1.3 Un alcane : <i>n</i> -Butane . . . . .	97
4.1.4 Comparaison entre les alcènes et les alcanes . . . . .	99
<b>4.2 Étude de la croissance moléculaire avec différents projectiles</b>	<b>100</b>
4.2.1 Interaction du système avec différents ions . . . . .	101
4.2.2 Interaction du système avec des électrons . . . . .	105
4.2.3 Comparaison des projectiles ions et électrons . . . . .	106
4.2.4 Stabilisation des agrégats anioniques par vibration des électrons . . . . .	110

---

Au cours de cette dernière décennie, la plateforme d'ARIBE a permis de mener plusieurs expériences sur les agrégats moléculaires en interaction avec des ions. Les études portant sur des systèmes agrégés s'intéressent aux effets induits par la présence d'un environnement autour des molécules. Elles ont mis en évidence que, lorsqu'un ion interagit avec un agrégat de fullerènes, de HAP ou de molécules d'intérêt biologique, il se produit un effet protecteur dû à la présence d'un environnement autour de la ou des molécules excitées [45, 77, 78]. Cet effet de protection s'explique par une redistribution

de l'énergie et de la charge entre les différentes molécules de l'agrégat. De plus, il a également été observé que la présence d'un environnement peut induire une réactivité au sein même de l'agrégat, comme par exemple des transferts d'hydrogène [60, 79] ou encore des processus de croissance moléculaire [61, 32].

Il a été montré que l'interaction entre des ions et des agrégats de HAP mène à la dissociation de l'agrégat ainsi qu'à la diminution de la fragmentation des molécules le constituant. Cette réduction de la fragmentation moléculaire s'explique par le rôle tampon de l'agrégat qui permet de dissiper l'excès d'énergie acquis à la suite de l'interaction par l'évaporation du monomère considérant que les liaisons faibles de type Van der Waals se cassent en premier d'un point de vue statistique.

Par ailleurs, la collision de l'ion sur un agrégat de molécules peut également induire la formation de nouvelles espèces moléculaires pouvant être plus grandes que la molécule initiale constituant l'agrégat. Il a été montré dans des études précédentes que ce processus de croissance dans les agrégats de HAP dépend fortement de l'énergie transférée dans le système ainsi que la façon dont elle est déposée [80]. En effet, si le dépôt d'énergie par collisions élastiques sur les noyaux de la cible est important comparé au pouvoir d'arrêt électronique alors le phénomène de croissance sera accentué. Les processus de croissance moléculaire induite par la collision avec des ions ont été observés pour les molécules comme le fullerène  $C_{60}$  ainsi que pour les HAP. Ces processus sont activés par la collision d'ions de basse énergie (keV) dans des agrégats moléculaires faiblement liés et mènent à la formation d'espèces aromatiques (hydrocarbures amorphes). On peut supposer alors que la croissance moléculaire peut être initiée à une échelle encore plus basse en partant des molécules d'alcane, d'alcène ou d'alcyne pour former des espèces aromatiques. Les petits hydrocarbures linéaires semblent être de bons candidats pour permettre la formation de ce processus de croissance allant vers l'aromaticité.

Dans ce chapitre seront présentés les résultats expérimentaux sur l'étude de l'influence de la structure des molécules, dites saturées ou insaturées, permettant l'obtention d'une croissance moléculaire après interaction avec des ions de basse énergie. S'en suivra les résultats expérimentaux avec des électrons toujours en interaction avec

---

les agrégats de buta-1,3-diène afin de comparer les différents types de projectiles. Les molécules de 1,3-butadiène étant présentes sous la forme d'agrégat faiblement lié, il sera question de l'étude de son environnement, de sa dynamique de croissance et du réarrangement du système au sein de l'agrégat pour retrouver une certaine stabilité. De plus, il sera aussi possible de comparer l'importance de la charge et de la masse des différents projectiles dans différents domaines d'énergie.

### Études préliminaires sur les énergies de liaisons des hydrocarbures

En tant que travaux préliminaires, il a été estimé que les énergies de liaisons des dimères des molécules d'hydrocarbures linéaires sont très faibles, de l'ordre de la centaine de meV (voir tableau 4.1). Cela correspond à une valeur qui est grossièrement 10 fois plus petite comparée à celle des agrégats de HAP [81, 82, 83]. Cela signifie que la formation de dimère sera plus difficile et que la dissociation sera plus importante après collision avec un ion projectile. À titre d'exemple, l'énergie de liaison du dimère d'éthylène est de 0.92 kcal/mol soit 39 meV, une valeur trop faible pour permettre la production des agrégats d'éthylène dans notre source d'agrégation.

Hydrocarbure	Énergie de liaison (meV)
méthane	20
acétylène	120 <sup>a</sup>
<i>n</i> -butane	119-129 <sup>b</sup> / 120 <sup>c</sup>
buta-1,3-diène	119 <sup>c</sup>
HAP	1000 <sup>d</sup>

TABLE 4.1 – Énergies de liaisons du dimère des hydrocarbures : buta-1,3-diène, *n*-butane et acétylène (<sup>a</sup> : voir référence [84], <sup>b</sup> : voir référence [85], <sup>c</sup> : voir référence [86] et <sup>d</sup> : voir références [81, 82, 83]).

## 4.1 Étude de la croissance moléculaire influencée par différentes familles d'hydrocarbures linéaires

Comme cela a été mentionné dans la section 3.1.2.1 du chapitre 3, les expériences de production d'agrégat et d'interaction avec des ions de basse énergie dans notre dispositif de COLIMACON ont représenté un important défi en terme d'expérience avec une durée limitée. C'est pour cette raison que les intensités des agrégats dans les spectres de masses sont faibles en comparaison avec d'autres spectres de masses comme par exemple avec ceux des HAP.

### 4.1.1 Un alcyne : Acétylène

Les composés moléculaires appartenant à la famille des alcynes sont présents dans l'atmosphère de Titan, malgré leurs faibles quantités. Parmi eux, comme discuté dans le chapitre 1, le premier des hydrocarbures abondant de la famille des alcynes retrouvé dans de tel milieu atmosphérique est l'acétylène. Par conséquent, il était tout naturel dans cette thèse de commencer les expériences avec cette molécule en collision avec des ions de basse énergie pour ainsi comprendre les mécanismes de formation des HAP à partir de petites molécules comme l'acétylène.

Pour ce faire, nous avons effectué des expériences de collision entre des ions  $O^{6+}$  à une énergie de 90 keV et des agrégats d'acétylène. La figure 4.1 représente le spectre de masse normalisé au monomère, de l'interaction décrite précédemment avec l'intensité des agrégats chargés d'acétylène en fonction du rapport masse sur charge.

Sur ce spectre, on observe tout d'abord la présence du monomère noté  $C_2H_2^+$  au rapport  $m/z$  26 avec un signal très intense. Ensuite, on observe des pics correspondant aux agrégats d'acétylène et des pics de croissance moléculaire. Cependant, lorsqu'on analyse de plus près, on remarque que certains des pics appartiennent à des séries de pics qui commencent toute à différentes masses. Puis lorsqu'on fait la différence entre chaque pics d'une même série, la différence est de 58 unités de masse. Puisque l'acétylène à une masse de 26 u, on en conclue donc que ce ne sont pas des agrégats d'acétylène. Nous avons donc cherché à déterminer quelle espèce de masse égale à 58 u

#### 4.1 Étude de la croissance moléculaire influencée par différentes familles d'hydrocarbures linéaires

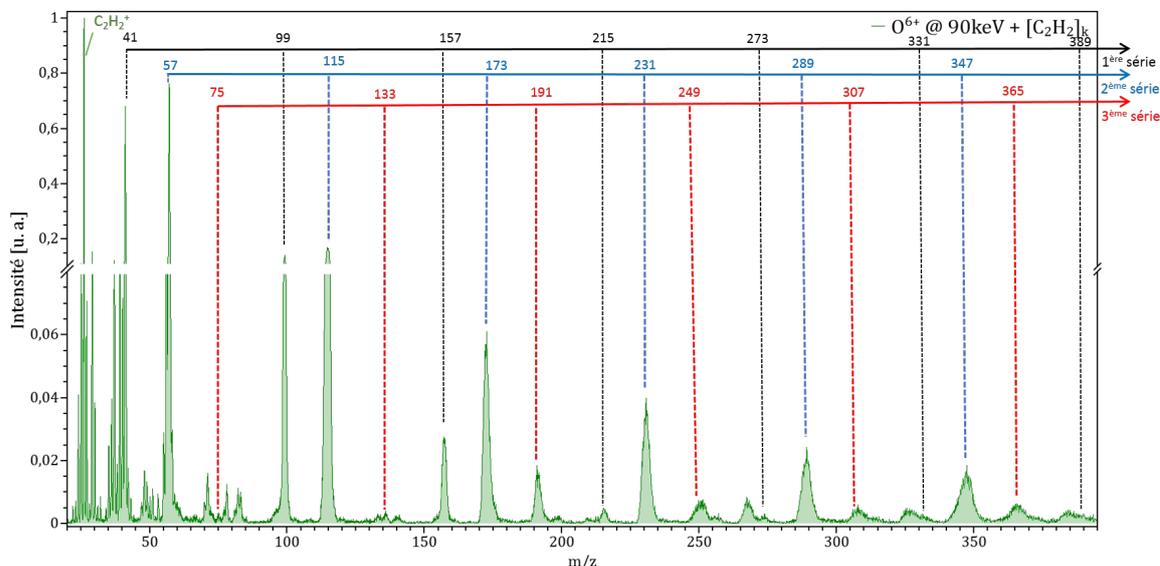


FIGURE 4.1 – Spectre de masse de collision entre les agrégats d’acétylène et des ions  $O^{6+}$  à une énergie de 90 keV.

peut s’ajouter aux produits de la collision pour le phénomène de croissance moléculaire observé ici. Il se trouve que le butane de formule  $C_4H_{10}^+$  possède aussi une masse de 58 u. Mais la probabilité qu’une vapeur résiduelle de butane puisse rester dans la source d’agrégation et s’agréger avec des molécules d’acétylène est quasi-nulle.

Si l’on pousse un peu plus loin l’analyse de ces pics pour chaque série, comme le montre la figure 4.2, où sont répertoriées les intensités relatives de chacun des pics normalisés avec celui de l’acétylène  $C_2H_2^+$  en fonction des rapports masse sur charge pour chaque série, on remarque que les deux premières séries ont des distributions similaires décroissantes, qui confirmerait donc la nature des liaisons faibles qui facilite la dissociation de ces agrégats. À l’inverse, la troisième série présente plutôt une distribution d’agrégats qui est croissante.

Après plusieurs recherches bibliographiques portant sur l’étude de l’agrégation de l’acétylène sous forme initiale de gaz, nous avons pu constater que la mise en bouteille de gaz d’acétylène mettait en oeuvre de l’acétone, de formule  $C_3H_6O$  et de masse 58 u [88, 89, 90]. De plus, ces études ont montré que l’acétone pouvait rester présente dans le spectre de masse final. Le spectre de masse de l’acétone après ionisation électronique issu du Webbook de NIST présente un pic principal à  $m/z$  43 et un autre à  $m/z$  58.

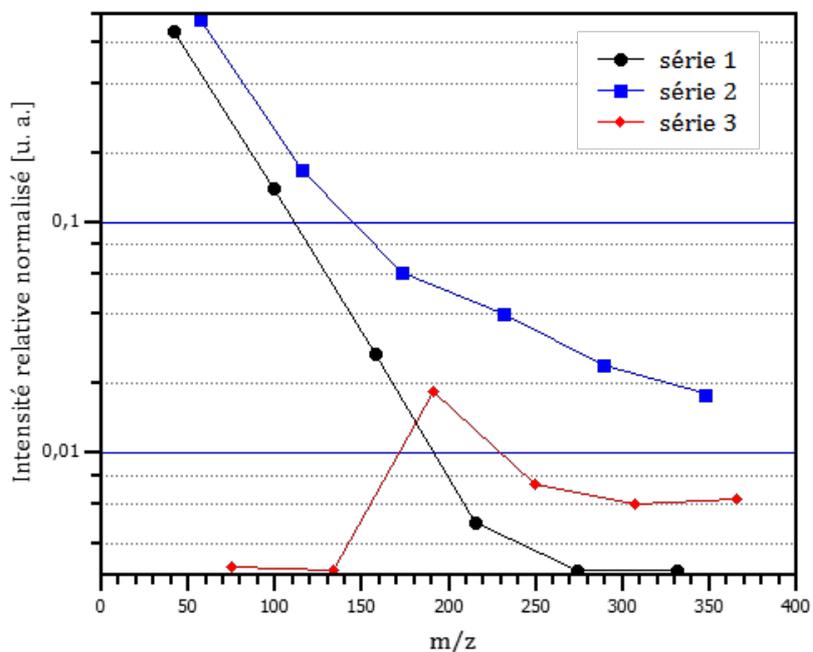


FIGURE 4.2 – Rapport d'intensité relative normalisé à celle du monomère d'acétylène de chacun des rapports  $m/z$  des pics de chaque série.

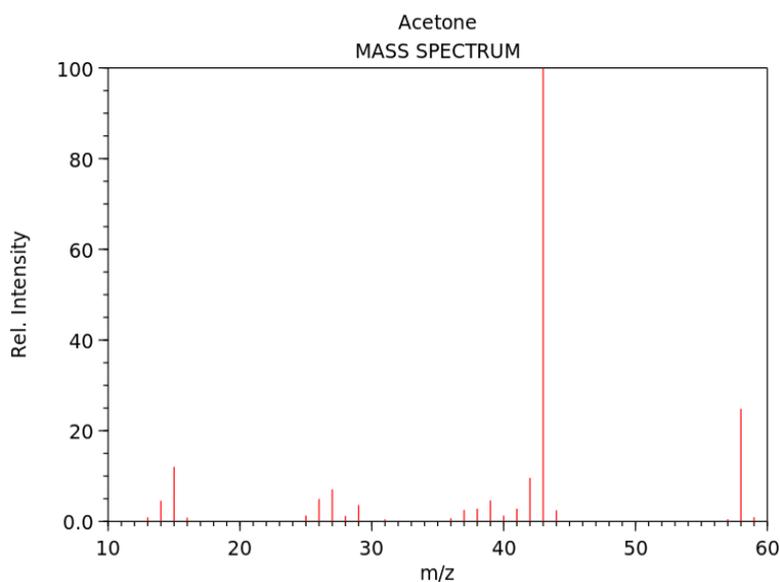


FIGURE 4.3 – Spectre de masse de l'acétone par impact électronique. Cette figure est tirée du Webbook of Chemistry de la base de données NIST [87].

Certaines des séries obtenues commencent même par ces pics associés à l'acétone et l'ajout de notre chaîne de 58 u correspondrait à l'acétone et non à un hydrocarbure. L'analyse des différentes séries est alors compliquée en raison de la présence de cette espèce beaucoup plus réactive avec son atome d'oxygène. Il faut alors envisager de nouvelles expériences en essayant de retirer l'acétone. Il est évoqué dans des articles [89] l'utilisation d'un piège à neige carbonique pour fixer l'acétone sur les parois sans qu'ils interviennent dans l'agrégation de l'acétylène. Faute de temps pour considérer une adaptation au dispositif afin d'intégrer une méthode permettant le piège à gaz carbonique, nous nous sommes redirigés vers d'autres hydrocarbures linéaires. La suite des études dans cette thèse est centrée sur la molécule de buta-1,3-diène, appartenant à la famille des alcènes (caractéristiques de cette molécule présentées en chapitre 1), avec laquelle les études avec différents projectiles ont été effectuées par la suite.

### 4.1.2 Un alcène : Buta-1,3-diène

#### Interaction du système avec des ions de basse énergie

Pour comprendre le phénomène de croissance moléculaire et de réactivité chimique induite par les ions dans les agrégats d'hydrocarbures linéaires, des études sur les agrégats de buta-1,3-diène ont été faites. Comme évoqué dans le chapitre un, le buta-1,3-diène est une molécule d'hydrocarbure linéaire, non-aromatique et présentant des liaisons  $\pi$  délocalisées. Cette molécule comportant 4 atomes de carbone semble être un candidat potentiel pour faciliter la formation de cycle. De plus, d'après la table 4.1, on s'attend à ce que les agrégats d'hydrocarbures, ayant une énergie de liaison très faibles comparée à celle des HAP, se dissocient très facilement après une collision avec un ion.

La figure 4.4 représente le spectre de masse de l'interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats neutres de butadiène. On observe, une distribution d'agrégats chargés positivement allant ici jusqu'à une taille  $n$  égale à 13 molécules (notés  $1^+$  à  $13^+$ ). Cette distribution d'agrégats est la plus grande comparée à celle d'autres composés de la même famille. La dissociation moléculaire observée occupe une place importante dans le spectre de masse après interaction entre des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats neutres de butadiène. Si l'on compare à celle d'autres

molécules d'alcane, elle est de moindre ampleur certainement grâce à la présence des électrons  $\pi$  des doublets non-liants délocalisables qui permet de stabiliser la molécule. Ici, on remarque que les agrégats de buta-1,3-diène ont été complètement dissociés telle une décroissance exponentielle prouvant d'autant plus que les agrégats sont faiblement liés entre eux. Il est ainsi possible de le comparer telle une chaîne évaporative facile à dissocier [91].

Lorsqu'on regarde de plus près la gamme des masses comprenant 4 atomes de carbone (voir figure 4.5), on remarque que le signal le plus intense correspond à la molécule de butadiène protonée c'est à dire avec l'addition d'un atome d'hydrogène ( $C_4H_7^+$  -  $m/z$  55), de même pour le dimère ( $C_8H_{13}^+$  -  $m/z$  109) .

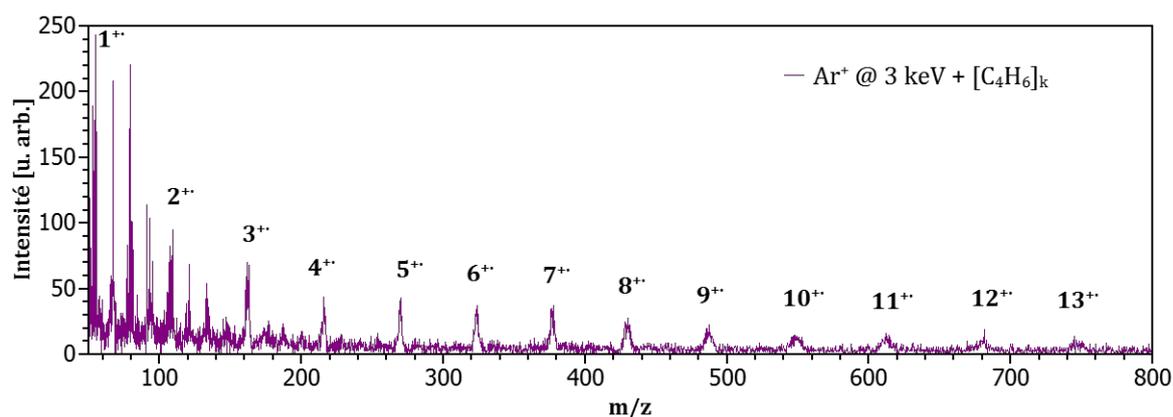


FIGURE 4.4 – Spectre de masse de collision entre les agrégats de buta-1,3-diène et des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV. Les pics référencés de  $1^+$  à  $13^+$  correspondent respectivement au monomère et aux agrégats cationiques de buta-1,3-diène formés à la suite de l'interaction et contenant jusqu'à 13 molécules de buta-1,3-diène.

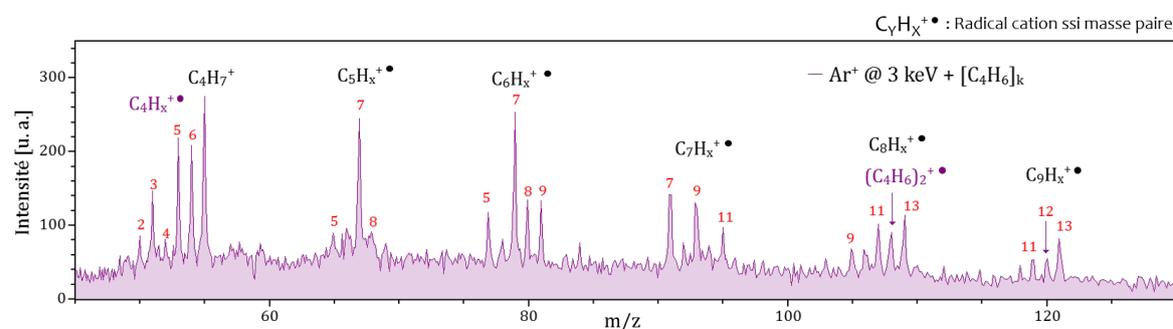


FIGURE 4.5 – Zoom du spectre de masse de la figure 4.4 entre les masses  $m/z$  40 et  $m/z$  130.

#### 4.1 Étude de la croissance moléculaire influencée par différentes familles d'hydrocarbures linéaires

---

Dans la figure 4.5, on observe cependant, la présence particulièrement intense de pics entre le monomère et le dimère de butadiène, voir plus intense que celui du dimère, suggérant la formation de nouveaux produits de croissance liés de manière covalente. De plus, on observe aussi des espèces correspondant à des polymères de butadiène, soit une chaîne linéaire d'hydrocarbures formée grâce à un processus de polymérisation. Cette polymérisation est montrée par la présence des pics aux rapport  $m/z$  80 pouvant correspondre au radical cation d'hexatriène ( $C_6H_8^{+\bullet}$ ),  $m/z$  94 au radical cation d'heptatriène protonée ( $(C_7H_{10})H^{+\bullet}$ ) et  $m/z$  106 au radical cation d'octatétrène ( $C_8H_{10}^{+\bullet}$ ).

Chose plus surprenante, la présence de nombreux autres pics indiquant la formation de produits de croissance plus complexes que ceux analysés précédemment est observée. Par exemple, si l'on part de l'espèce  $C_4H_7^+$ , on observe des espèces dues à un processus de croissance moléculaire se faisant par l'ajout d'un atome de carbone. On recense ce même processus d'addition d'atome de carbone pour les pics présents entre le dimère et le trimère de butadiène (voir figure 4.5 après le pic de  $[(C_4H_6)(C_4H_7)]^+$ ). Ces espèces pauvres en hydrogène peuvent alors être cycliques.

Ces produits de croissance observés dont la formule chimique comporte un nombre spécifique et impair d'hydrogène : 5, 7, 11 etc., peuvent être assimilés à des espèces moléculaires de type « magique », c'est-à-dire des produits stables. Les pics de formules chimiques  $C_4H_7^+$ ,  $C_5H_7^+$ ,  $C_6H_5^+$ ,  $C_6H_7^+$ ,  $C_6H_9^+$ ,  $C_7H_7^+$  et de  $C_7H_{11}^+$  sont tous des structures à configuration électronique à couche fermée. C'est-à-dire que tous les électrons de chacune des molécules citées auparavant ont une configuration électronique complète, sans aucune orbitale atomique vide ou semi-remplie (comme ceux des gaz nobles). Par conséquent, cette propriété de couche fermée procure aux molécules une certaine stabilité quant à leur structure. Les structures « magiques » des résultats expérimentaux indiquent que seule la molécule la plus stable produite dans les collisions survit assez longtemps pour être détectée sur le temps expérimental actuel à une échelle d'une dizaine de microsecondes.

	$C_5H_6^+$ 0eV	$C_5H_7^+$ 0eV	$C_5H_8^+$ 0.16eV	$C_6H_5^+$ 0eV	$C_6H_6^+$ 0eV	$C_6H_7^+$ 0eV	$C_6H_8^+$ 0eV	$C_6H_9^+$ 0eV
Cyclic								
	1.19eV	0.66eV	0eV	0.84eV	1.79eV	1.55eV	0.56eV	0.72eV
Open								

FIGURE 4.6 – Energie des isomères cycliques et ouvertes les plus basses pour  $C_5H_x^+$  où  $x = 6/7/8$ ,  $C_6H_x^+$  où  $x = 5/6/7/8/9$ , avec une correction d'énergie au point zéro relative au minimum global pour chaque taille avec une base de B3LYP/CC-pVDZ. Tableau tiré de la référence [92].

D'après des calculs de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) réalisés par nos collègues suédois [92], ils arrivent à déterminer les structures d'isomères les plus stables possible obtenu pour les produits de croissance des familles de  $C_5H_x^+$  avec  $x = 6/7/8$  et de  $C_6H_x^+$  avec  $x = 5/6/7/8/9$ . Dans le tableau 4.6, ils montrent des systèmes avec la plus faible énergie d'une structure ouverte (linéaire ou squelette carboné ramifié) et cyclique (avec des anneaux constitués de 5 ou 6 atomes de carbone) déterminés avec une base quantique B3LYP / CC-pVDZ. Ils déterminent grâce aux calculs que pour tous ces systèmes, les structures les plus stables sont celles qui sont cycliques car elles sont plus basses en énergie. Ils observent tout de même que la différence d'énergie entre les structures ouvertes et cycliques varie considérablement et atteint presque 2 eV dans le cas de  $C_6H_6^+$ .

Ainsi, les produits de croissance cités au-dessus peuvent correspondre à des molécules de forme cyclique, donc à des cycles hydrogénés de cyclopentadiène pour le  $C_5H_7^+$ , de benzène  $C_6H_7^+$  et l'ion benzylium pour le  $C_7H_7^+$  (voir encadrés rouges de la figure 4.6). Ce dernier pourrait tout aussi correspondre à un autre isomère du  $C_7H_7^+$ , cette fois-ci non protoné, qui serait l'ion tropylium. C'est une molécule organique, aromatique et très réactive, composée d'un seul cycle à 7 atomes de carbone, chaque carbone lié avec un hydrogène, des électrons  $\pi$  délocalisés et une charge (+). De plus, le benzène étant le plus petit et le plus simple des HAP, la formation de cette molécule, hydrogénée ou pas, renforce l'objectif principal de la formation d'HAP à partir de simple hydrocarbures linéaires et non-aromatiques grâce à une croissance moléculaire induite par collision avec des agrégats.

Dans la suite de la discussion, nous verrons si d'autres familles de composés comme les alcanes permettent de retrouver les mêmes résultats que ceux obtenus avec les alcènes.

### 4.1.3 Un alcane : *n*-Butane

Comme discuté dans le chapitre 1, l'atmosphère de Titan est essentiellement composée de méthane et de diazote. L'énergie de liaison du méthane étant extrêmement faible (20 meV), il est impossible d'utiliser notre source d'agrégation gazeuse pour produire des agrégats de méthane. Cela nous conduit donc à essayer d'autres hydrocarbures de la même famille comme le butane  $C_4H_{10}$ . Par conséquent, cela permet aussi d'étudier l'effet de la structure en comparant avec le butadiène.

La figure 4.7 représente le spectre de masse de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats neutres de *n*-butane. En effet, on peut observer une distribution d'agrégats chargés positivement allant ici jusqu'à une taille  $k$  égale à 7 molécules (noté  $1^+$  à  $7^+$ ). La dissociation moléculaire observée occupe une place importante dans le spectre de masse après interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats neutres de butane. On observe sur le spectre que les agrégats de *n*-butane ont été complètement dissociés telle une décroissance exponentielle prouvant que les agrégats sont faiblement liés entre eux. Il est ainsi possible de le comparer telle une chaîne évaporative facile à dissocier.

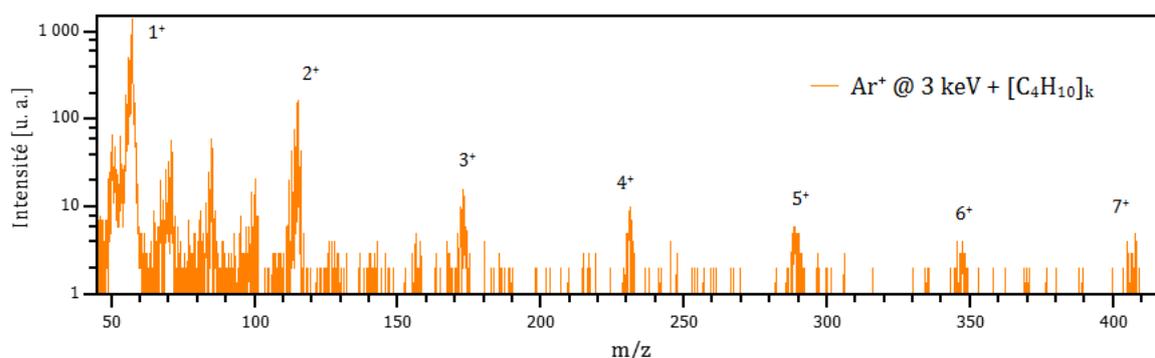


FIGURE 4.7 – Spectre de masse de collision entre les agrégats de *n*-butane et des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV. Les pics référencés de  $1^+$  à  $7^+$  correspondent respectivement au monomère et aux agrégats cationiques de *n*-butane formés à la suite de l'interaction et contenant jusqu'à 7 molécules de *n*-butane.

Le pic correspondant au monomère simplement chargé noté  $1^+$  se situe au rapport  $m/z$  58. La figure 4.8 montre un agrandissement pour la gamme de masse entre 45 u et 130 u. Ils montrent la présence de la formation de nouvelles espèces qui sont considérées comme covalentes. De plus, le signal correspondant au monomère simplement chargé est presque absent pour la molécule de *n*-butane. Au contraire, une déshydrogénation importante est observée pouvant aller jusqu'à une perte de neuf atomes d'hydrogène (pic référencé  $C_4H^+$  sur le spectre de masse). Puisque l'énergie de liaison intermoléculaire est faible pour le *n*-butane comparé aux HAP, elle indique très certainement un important processus de dissociation des agrégats par évaporation de molécules isolées dans un état suffisamment excité pour fragmenter. Cette fragmentation peut également permettre de produire les espèces  $C_2H_X^+$  et  $C_3H_X^+$  qui représentent le signal le plus fort sur le spectre de masse du butane. De la même manière que pour les HAP, l'utilisation d'ions possédant un pouvoir d'arrêt nucléaire important peut produire des fragments des molécules d'alcane à une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde, créant ainsi des fragments pouvant réagir avec les molécules d'hydrocarbure présentes dans l'agrégat.

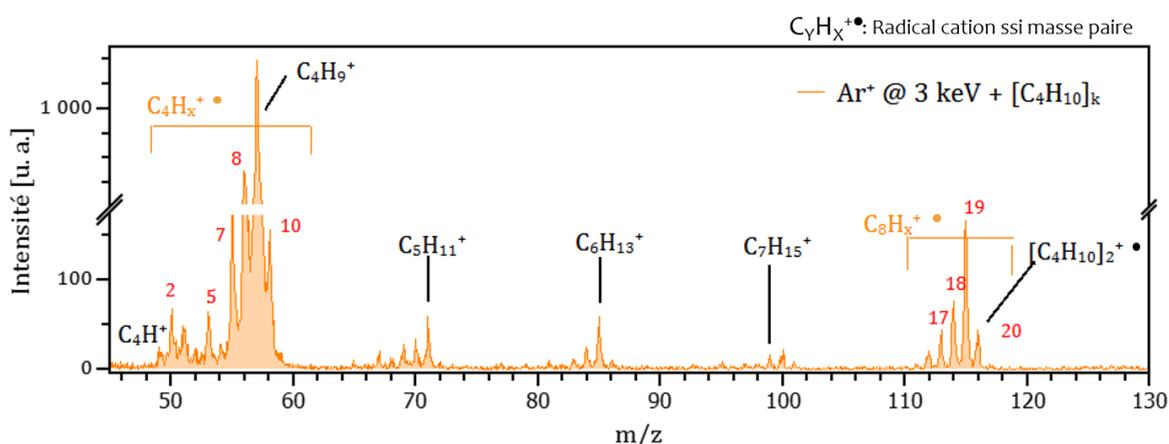


FIGURE 4.8 – Agrandissement du même spectre de masse de la figure 4.7 entre la gamme des rapport  $m/z$  de 40 à 130 uma.

Le signal le plus intense observé sur le spectre est le pic situé dans la gamme des fragments  $C_4H_X^+$  correspondant à la perte d'un seul atome d'hydrogène associée au pic à  $m/z$  57 pour  $C_4H_9^+$ . La formation de cette espèce semble initier une addition multiple de groupement  $-CH_2$  avec la présence sur le spectre de masse entre le monomère et

le dimère d'un important signal pour les 3 pics référencés  $C_5H_{11}^+$ ,  $C_6H_{13}^+$  et  $C_7H_{15}^+$  issue d'une sorte de « polymérisation ». Puisque les alcanes sont de formule  $C_nH_{2n+2}$ , ils donneront  $C_nH_{2n+1}^+$  comme pour le radical cation. Le signal attribué aux dimères d'alcane  $[C_4H_{10}]_2^{+\bullet}$  ( $m/z$  116) est d'une faible intensité comparé à ceux situés aux rapports  $m/z$  114 et  $m/z$  115. Ces derniers sont associés à la formation de molécules covalentes issues de deux molécules d'alcane (ayant perdu 1 ou 2 atomes d'hydrogène) et correspondent respectivement aux espèces  $C_8H_{18}^{+\bullet}$  et  $C_8H_{19}^+$ . Cela montre que les processus de croissance occupent une place importante dans les alcanes à la suite de leurs irradiations par des ions de basse énergie.

La croissance mène dans ce cas spécifique à la polymérisation des molécules d'alcanes puisque les espèces  $C_8H_{18}^{+\bullet}$  correspondent très certainement à des polymères de *n*-butane. Toutefois, la présence de cycle aromatique n'a pas été mise en évidence. Les espèces saturées sont riches en atome d'hydrogène et ne comportent que des liaisons simples carbone-carbone, les carbones étant hybridés  $sp^3$ , ils n'ont aucun électron  $\pi$  délocalisé. Ce qui peut empêcher la formation de cycle nécessitant une forte déshydrogénation.

#### 4.1.4 Comparaison entre les alcènes et les alcanes

Si l'on compare les spectres de masses du butadiène et du butane irradié de la même façon avec des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV (voir figure 4.9), on observe très nettement la croissance moléculaire entre chaque *k*-mère et ce pour les deux molécules. Cependant, les produits de croissance ne sont pas similaires dans le cas des alcanes et des alcènes. En effet, dans un premier temps, le signal du monomère dans chacun des cas est différent. Dans le cas du butane, le signal le plus intense correspond à la déshydrogénation du monomère, impliquant la perte d'un atome d'hydrogène. On retrouve cette forme pour le dimère  $[(C_4H_{10})C_4H_9]^+$ . Cela signifie donc qu'un alcane composé seulement de simple liaison carbone-carbone perd plus facilement un atome d'hydrogène. Dans le cas où il s'agrège à une autre molécule d'alcane déshydrogénée, cela crée par processus de polymérisation une chaîne ouverte non-aromatique aussi dite aliphatique (par exemple le  $C_8H_{18}^{+\bullet}$ ).

À l'inverse, la molécule de buta-1,3-diène, a tendance à gagner un atome d'hydrogène, très certainement en cassant une des deux doubles liaisons, formant ainsi un groupement terminal  $-\text{CH}_3$  chargé, et donc très réactif. Cette réactivité conduit donc à un réarrangement de la molécule aboutissant ainsi à la formation d'espèces cycliques voir aromatiques.

La structure des hydrocarbures joue un rôle dans le processus de croissance, cela montre l'importance de l'ionisation qui d'un côté va mener à la déshydrogénation et de l'autre à la protonation.

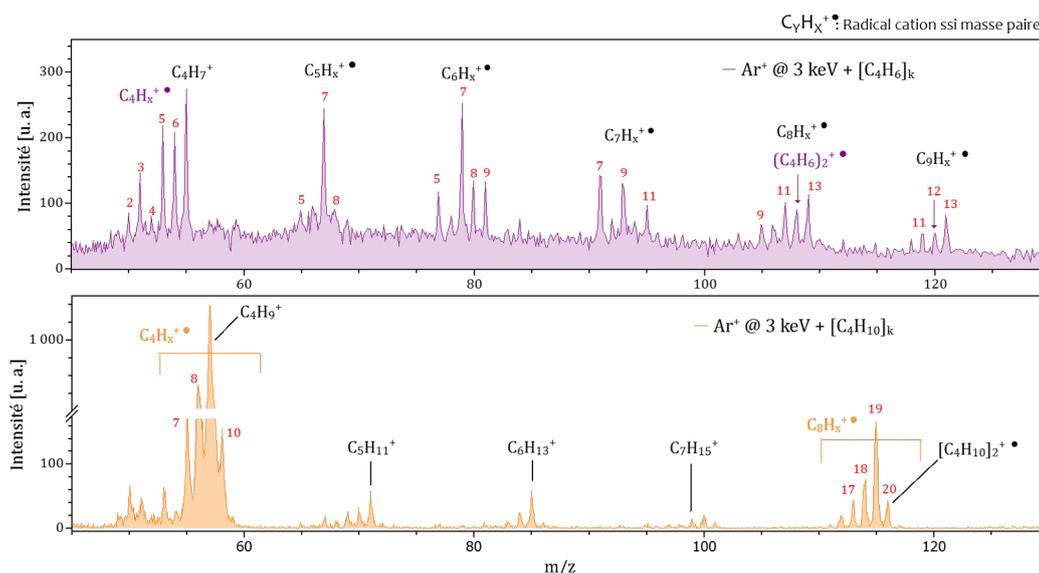


FIGURE 4.9 – Comparaison des spectres de masse des agrégats de butadiène (en haut) et de butane (en bas) en collision avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV.

## 4.2 Étude de la croissance moléculaire avec différents projectiles

Suite aux résultats intéressants des expériences avec les agrégats de buta-1,3-diène, la suite des études expérimentales est basée sur l'utilisation de cette molécule.

### 4.2.1 Interaction du système avec différents ions

D'autres expériences ont été effectuées avec d'autres ions projectiles que l'Ar<sup>+</sup> à 3 keV à différentes énergies sur des agrégats de butadiène dans le but d'étudier l'influence de la charge et de la masse de l'ion dans la production d'espèces cycliques. En effet, la figure 4.10 ci-contre présente les spectres de masse normalisés au monomère protoné suite à l'irradiation des agrégats de butadiène par des ions projectiles Ar<sup>+</sup> à 3 keV, He<sup>2+</sup> à 9 keV, O<sup>3+</sup> à 48 keV et N<sup>5+</sup> à 75 keV.

Ces quatre spectres de masse présentent les mêmes caractéristiques que celles citées dans la section 4.1.1 pour ce qui est de l'intensité entre le monomère et dimère et surtout ceux des produits de croissance qui sont là aussi plus intenses que le dimère, montrant encore une fois que ces nouveaux produits sont liés de manière covalente contrairement aux agrégats. Si l'on compare les intensités des produits de croissance dans les spectres normalisés par rapport au monomère protoné, on observe très clairement que dans le cas de l'argon Ar<sup>+</sup> à une énergie de 3 keV, l'intensité des pics de produits « magiques », par exemple ceux situés entre le monomère et dimère, représente environ 90 % de l'intensité du monomère protoné (89% et 92% pour C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> et C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>). Cependant dans le cas de l'hélium He<sup>2+</sup> à une énergie de 9 keV, l'intensité des deux mêmes produits de croissance est en dessous des 80% voire même en dessous des 40% d'intensité du monomère protoné dans le cas de l'oxygène O<sup>3+</sup> à une énergie de 48 keV et de l'azote N<sup>5+</sup> à une énergie de 75 keV (figure 4.11).

La différence entre les deux premiers spectres de masse dans la figure 4.10, indique que les ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 3 keV étant plus lents et plus lourds (40 uma), ils déposent, en moyenne, plus d'énergie sur la cible par rapport à l'He<sup>2+</sup> à une énergie de 9 keV. Ceci est due aux différentes façons dont ces deux ions interagissent avec les cibles. Les ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 3 keV déposent principalement de l'énergie par un processus de diffusion nucléaire lors de la collision à distance très petite résultant en des collisions destructives. Les ions He<sup>2+</sup> à une énergie de 9 keV quant à eux, peuvent en revanche interagir avec la cible à une distance beaucoup plus grande en raison de leur charge plus élevée, ce qui entraîne souvent de la capture d'électrons avec peu d'énergie transférée directement à la cible. À des distances plus rapprochées, les ions He<sup>2+</sup> à

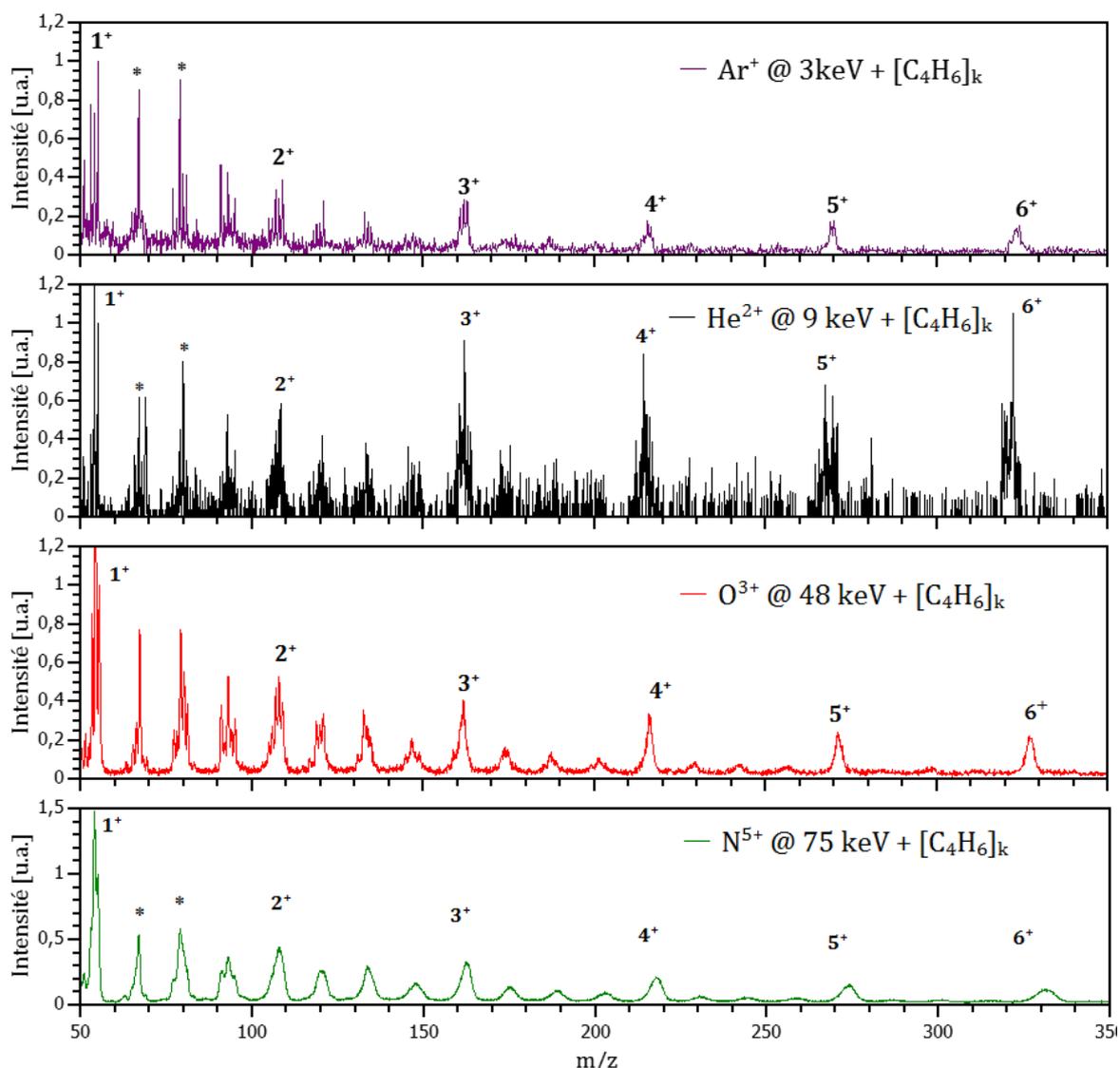


FIGURE 4.10 – Spectres de masse normalisés (au monomère protoné) de l’interaction entre les ion projectiles et une distribution d’agrégats neutres de buta-1,3-diène  $[\text{C}_4\text{H}_6]_k$  avec  $k$  le nombre de molécules d’hydrocarbure constituant l’agrégat. De haut en bas, les projectiles utilisés correspondent à l’ion  $\text{Ar}^+ @ 3 \text{ keV}$ , l’ion  $\text{He}^{2+} @ 9 \text{ keV}$ , l’ion  $\text{O}^{3+} @ 48 \text{ keV}$  et  $\text{N}^{5+} @ 75 \text{ keV}$ . Les quatre spectres montrent la zone entre le monomère noté  $1^+$ , et l’hexamère noté  $6^+$ . Les pics entre chaque  $k$ -mère de butadiène indiquent la présence d’une croissance par l’addition d’un ou plusieurs atomes de carbone et d’atomes d’hydrogène.

cette même énergie chauffent principalement la cible grâce à des processus d’excitation électronique tandis que les processus de diffusion nucléaire forts ont des très petites sections efficaces.

Les ions  $\text{O}^{3+}$  (16 uma) et  $\text{N}^{5+}$  (14 uma), étant plus lourds que l’ $\text{He}^{2+}$  (3 uma),

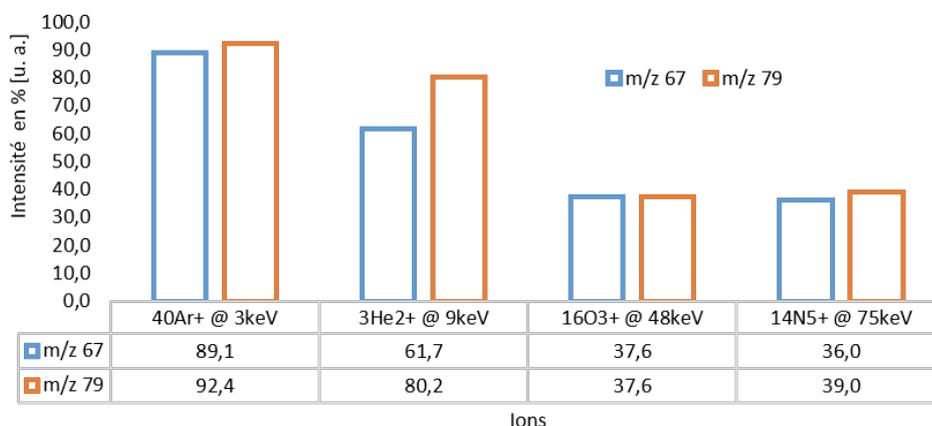


FIGURE 4.11 – Histogramme des intensités en pourcentage des produits magiques  $C_5H_7^+$  à  $m/z$  67 et  $C_6H_7^+$  à  $m/z$  79 normalisées au monomère protoné pour chaque ion.

ils sont plus favorables à la croissance moléculaire. Cependant, puisqu'ils sont multi-chargés, il y a donc plus de capture qui cause une explosion coulombienne au sien de l'agrégat. Cela conduit donc à moins de réactivité car l'agrégat se dissocie trop vite. Par conséquent, plus on rajoute de la charge dans l'ion projectile, plus les produits « magiques » deviennent moins magiques.

Ainsi, le pouvoir d'arrêt nucléaire, qui est plus important dans le cas de l'argon que pour les autres, est responsable de la croissance moléculaire observée lors de l'interaction entre des ions  $Ar^+$  à une énergie de 3 keV et des agrégats de butadiène.

NB : Pour le spectre de masse obtenu dans le cas de l'interaction entre des ions  $N^{5+}$  à une énergie de 75 keV et les agrégats de butadiène, la résolution en masse ne permettant pas de distinguer distinctement les différents pics correspondant aux produits de croissance et dans le but d'obtenir l'intensité de chaque pic des produits « magiques », une déconvolution a été effectuée avec Fytik. Le spectre de déconvolution est présenté en figure 4.12.

En résumé de ce qui a été vu précédemment, il est ainsi possible de former des espèces aromatiques, covalentes suite à des collisions entre des ions lourds de basse énergie (keV) et une distribution d'agrégats neutres de butadiène faiblement liés. Néanmoins, ces réactions sont favorisées lorsque les atomes sont éjectés des molécules lors de col-

lisions via des processus de diffusion nucléaire de type Rutherford, donc du pouvoir d'arrêt nucléaire comme dans le cas des agrégats de HAP [32] et de fullerène [61, 93]. On peut tout aussi observer un effet d'ionisation entre le butadiène et le butane.

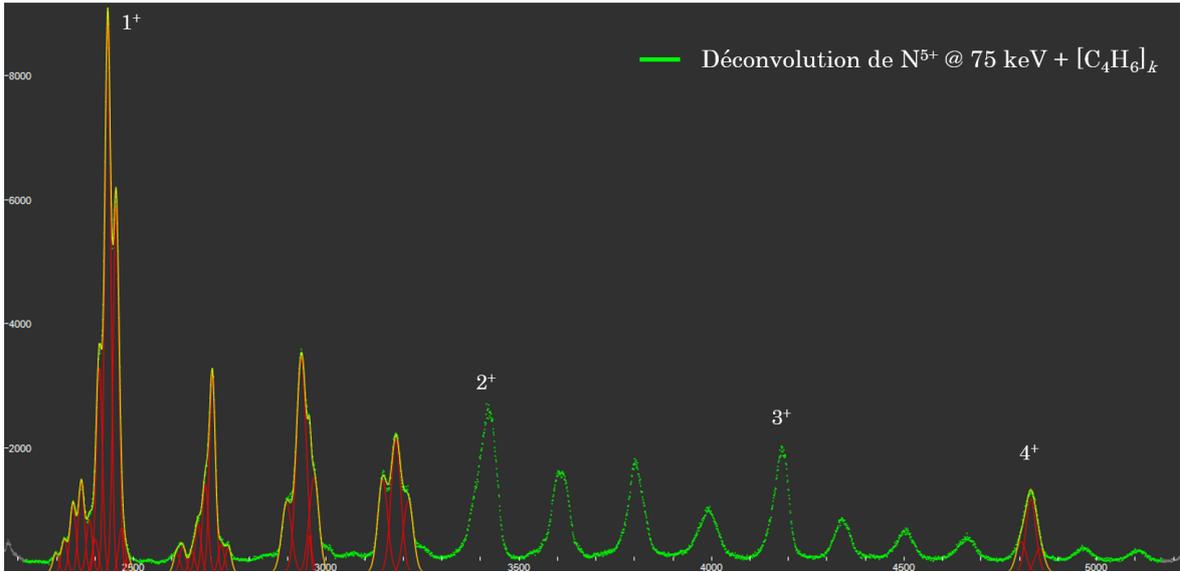


FIGURE 4.12 – Spectre de masse déconvolué de l'interaction entre les agrégats neutres de buta-1,3-diène  $[C_4H_6]_k$  et des ions  $N^{5+}$  à une énergie de 75 keV. La gamme du rapport masse sur charge s'étend du monomère noté  $1^+$  jusqu'au tétramère noté  $4^+$ .

Les types de réactions observés ici sont vraisemblablement produits à chaque fois que des particules énergétiques entrent en collision avec des agrégats de matière, comme lorsque les ondes de choc de supernova interagissent avec des grains de poussière dans le milieu interstellaire. Dans ce contexte il est important de noter que les projectiles que nous avons utilisés dans ces expériences, l'ion  $He^{2+}$  @ 9 keV, et l'ion  $O^{3+}$  @ 48 keV, sont représentatifs des ions énergétiques généralement trouvés dans l'espace. Toutefois, les processus observés ici sont généraux et ne dépendent pas de l'espèce du projectile utilisé, mais de la quantité d'énergie qui est déposée par diffusion nucléaire. En général, cela est plus pertinent pour les applications astrophysiques lorsque la contribution de ces processus augmente en partant de la gamme d'énergie actuelle du keV jusqu'aux énergies de collision de centaines d'eV ou moins.

Néanmoins, les processus d'ionisation et d'excitation électronique restent d'autant plus importants dans une investigation rigoureuse de ces systèmes dans de tels milieux. C'est pourquoi, cette étude se poursuit par l'étude de l'interaction du système avec des

électrons, où l'excitation électronique est l'unique processus physique attendu.

### 4.2.2 Interaction du système avec des électrons

Dans l'objectif d'étudier la croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures linéaires tels que le butadiène, des expériences de collision de ces agrégats avec d'autres types de projectiles ont permis dans cette thèse de mettre bout à bout une analyse comparative. Dans ce cadre de raisonnement, il est présenté dans cette section les expériences d'interaction avec des agrégats d'hydrocarbures linéaires en collision avec des électrons.

Ces expériences ont pu être effectuées grâce au dispositif CluB de l'Institut de Chimie - Physique J. Heyrovski de l'Académie des Sciences de Prague (voir section 3.4 du chapitre 3.)

Comme énoncé dans la description du dispositif CluB, la source permettant l'obtention des agrégats d'hydrocarbures est différente de celle utilisée sur COLIMACON. La présence d'un jet supersonique comme source d'agrégation permet ainsi d'obtenir une très grande quantité de monomère représenté sur le spectre de masse en étant le pic le plus intense comparé aux autres espèces.

La figure 4.13 représente le spectre de masse obtenu après ionisation électronique à une énergie de 70 eV d'une distribution d'agrégats neutres de butadiène. L'énergie des électrons étant de 70 eV, cela correspond donc à l'obtention d'un spectre de masse en mode positif où les espèces présentes sont chargées positivement. On y observe une distribution des  $k$ -mères de radical cation de butadiène jusqu'à 18 molécules (noté  $18^+$ ), suivant une fonction de la loi de log-normale, avec un maximum entre le trimère et l'hexamère chargés positivement.

À l'inverse des ions, on observe les signaux associés aux agrégats intacts. C'est-à-dire que les pics correspondant au monomère ou au dimère sont ici les plus intenses et seulement chargé positivement et non protoné. De plus, on observe aussi des produits de croissance moléculaire, par exemple entre le monomère et le dimère, mais contrairement aux ions, ces espèces ne sont pas plus intenses que le dimère.

Ces produits de croissance reflètent la présence des espèces nouvelles après addition

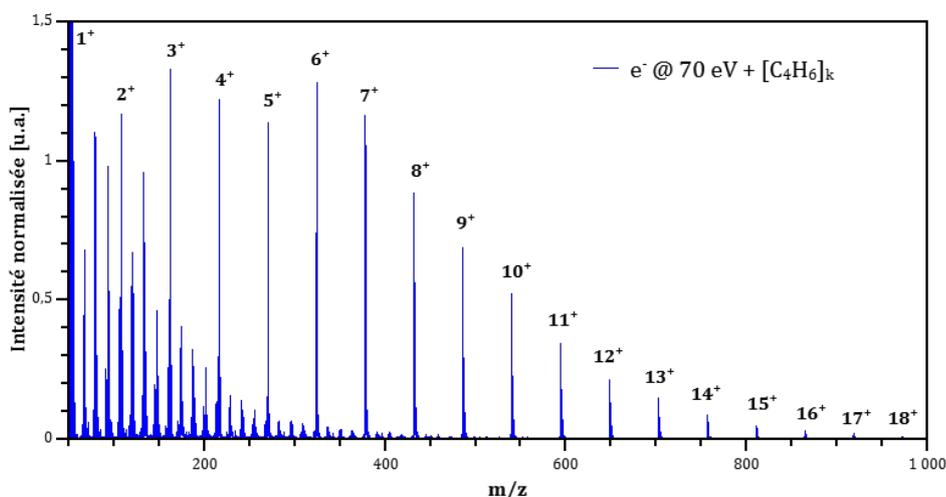


FIGURE 4.13 – Spectre de masse normalisé de l’interaction entre distribution des agrégats neutres de buta-1,3-diène  $[C_4H_6]_k$  et des électrons à une énergie de 70 eV. Ce spectre de masse a été normalisé par rapport au monomère protoné.

d’un ou plusieurs atomes de carbone et d’hydrogène à partir du monomère. Les produits de croissance pouvant être des espèces cycliques sont aussi présents. Cependant, les intensités de chacun des pics qu’ils soient « magiques » ou non, ne sont pas plus prononcés que ceux obtenus après collision avec des ions.

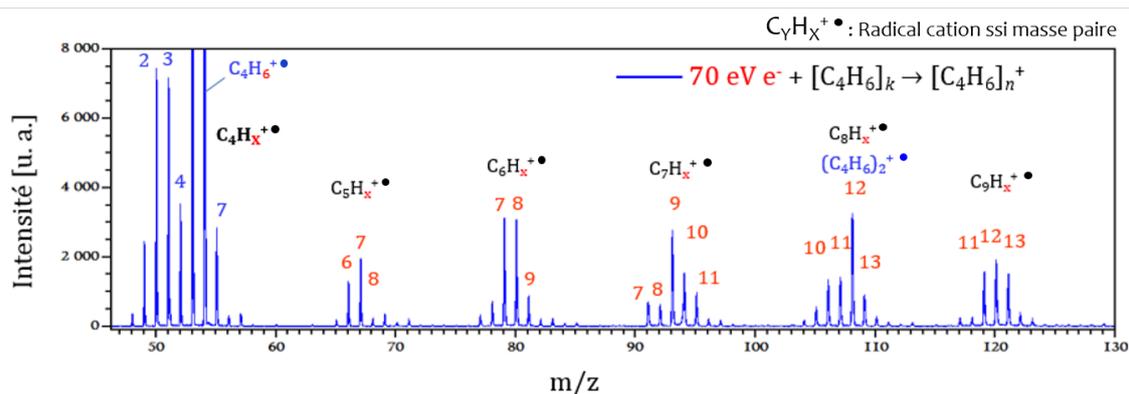


FIGURE 4.14 – Spectre de masse des agrégats buta-1,3-diène  $[C_4H_6]_k$  après ionisation électronique à 70 eV agrandi sur la gamme de  $m/z$  40 à  $m/z$  130.

### 4.2.3 Comparaison des projectiles ions et électrons

Si l’on compare le processus de croissance moléculaire dans des agrégats de buta-1,3-diène avec deux projectiles différents, ions et électrons (voir figure 4.15), on obtient

exactement les mêmes produits de croissance malgré le fait que la source de production des agrégats reste différente.

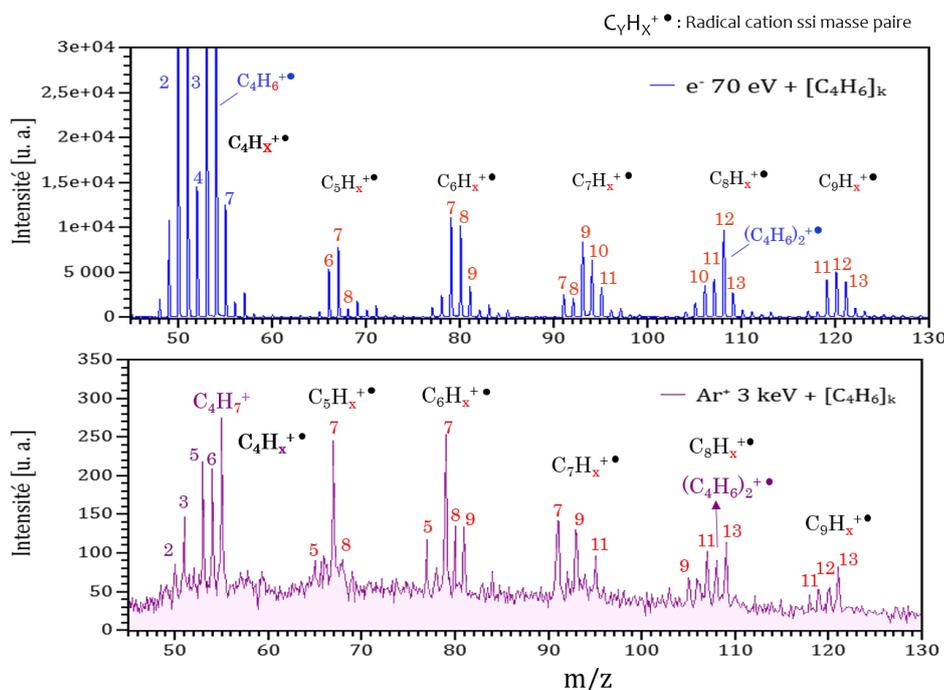


FIGURE 4.15 – Comparaison des deux spectres de masse de l’interaction des agrégats de butadiène avec des électrons (en haut) et des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV (en bas).

Par comparaison des expériences de collision faites à Caen, outre le fait que la production des agrégats soit différente, le spectre des agrégats de butadiène en collision avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 3 keV ne présente pas de distribution d’agrégat suivant une loi de log-normal, comme le montre la figure 4.16. Cela suppose que les agrégats se dissocient ou réagissent complètement. Cependant, la distribution observée dans le cas des électrons se rapproche plus des collisions avec les ions  $\text{He}^{2+}$  à 9 keV. Nous pouvons donc supposer que les distributions initiales sont similaires. Cependant, la différence est dans l’intensité des pics de nouvelles espèces entre chaque  $k$ -mère de butadiène, indiquant une différence dans les mécanismes de croissance.

La figure 4.17 représente le rapport des produits « magiques » en fonction des différents projectiles utilisés lors de ces expériences : les électrons à une énergie de 70 eV, les ions  $\text{Ar}^+$  de masse atomique 40 uma à une énergie de 3 keV,  $\text{O}^{3+}$  de masse atomique 16 uma à une énergie de 48 keV et  $\text{N}^{5+}$  de masse atomique 14 uma à une

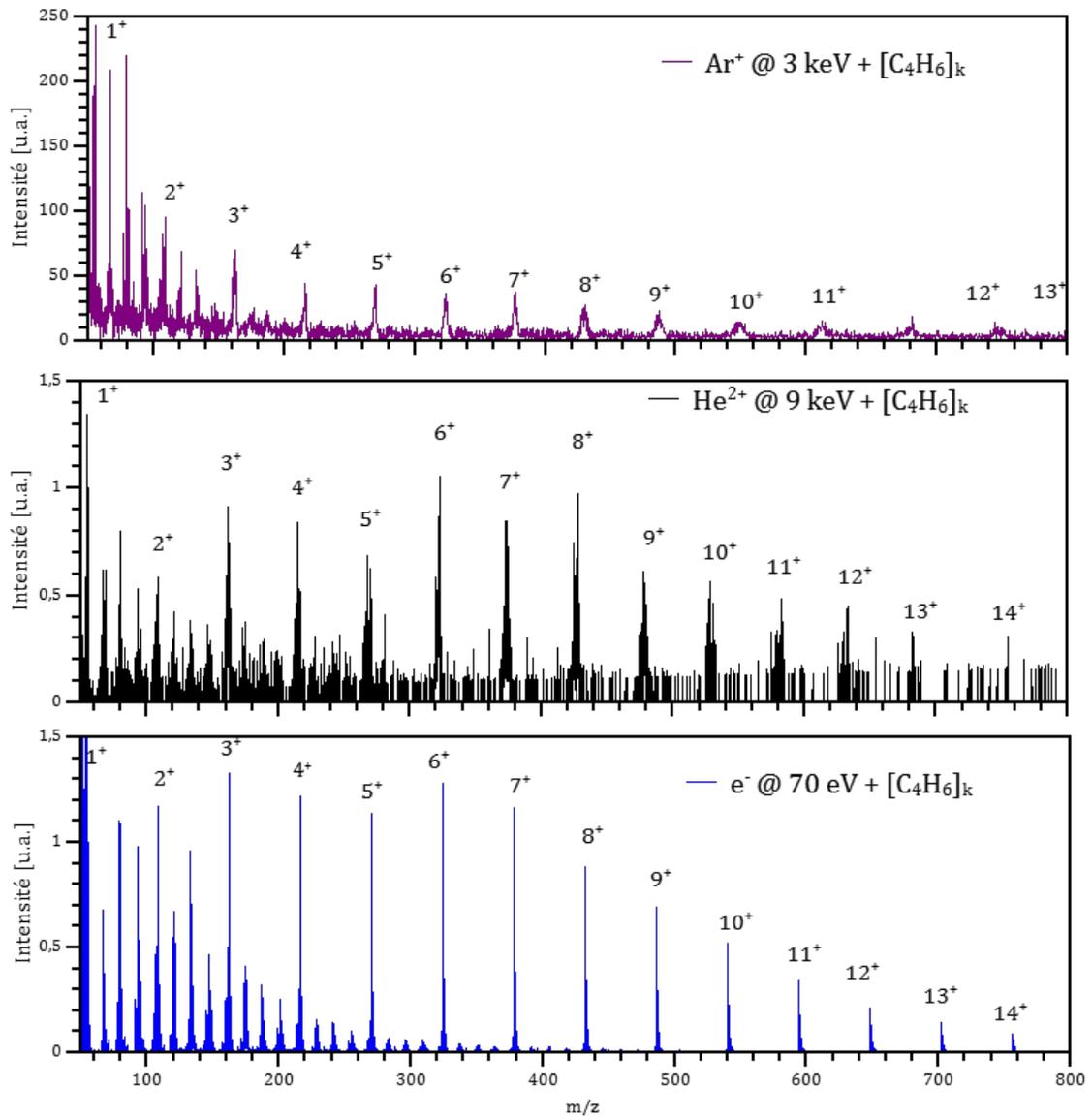


FIGURE 4.16 – Spectres de masse des agrégats de butadiène en collision avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 3 keV (en haut),  $\text{He}^{2+}$  à une énergie de 9 keV (au centre) et  $e^-$  à une énergie de 70 eV (en bas).

## 4.2 Étude de la croissance moléculaire avec différents projectiles

énergie de 75 keV. Ici, on analyse deux des produits « magiques » obtenus  $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$  de rapport  $m/z$  67 et  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$  de rapport  $m/z$  79. Sur cette figure, on considère le rapport du produit « magique » normalisé par rapport à la somme des intensités de chaque pics situé entre le monomère protoné et le dimère, tous deux exclus. On voit clairement que les ions  $\text{Ar}^+$  ayant un rapport d'intensité plus élevé que les autres ions dans le cas du produit  $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$ , ils contribuent fortement à l'apparition de ces produits « magiques ». Cela appuie encore davantage l'effet de la masse de l'ion qui permet de produire de nouvelles espèces suite à la croissance moléculaire au sein des agrégats après interaction avec ces ions.

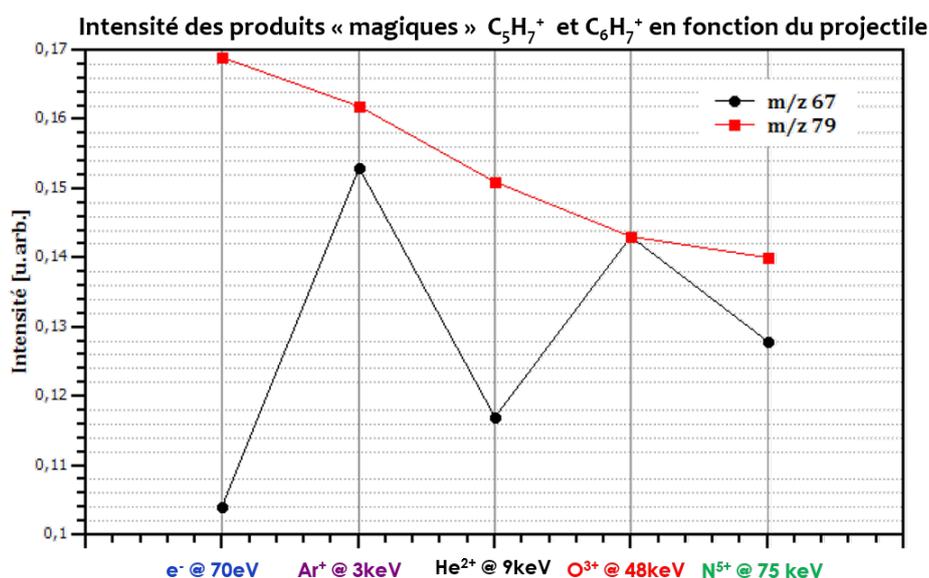


FIGURE 4.17 – Rapport d'intensité des produits « magiques »  $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$  à  $m/z$  67 et  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$  à  $m/z$  79 pour chacun des projectiles utilisés. Les rapports sont prélevés par rapport à la somme des intensités de chaque pic entre le monomère protoné et le dimère, tous deux exclus.

On remarque ainsi, que dans le cas des ions, l' $\text{Ar}^+$  à 3 keV contribue fortement à la formation des produits « magiques » qui sont ici plus « magiques » que dans les cas des autres ions étudiés ici. En effet, le pouvoir d'arrêt nucléaire étant plus prononcé avec un atome lourd comme l'argon, peu d'énergie suffit pour éclater totalement les agrégats de butadiène et former plus de produits de croissance. Ce qui n'est pas le cas pour les autres ions.

Néanmoins, le produit magique  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  est plus magique pour les électrons que pour

les ions. En effet, comme dit précédemment, les agrégats survivent à la collision avec les électrons mais pas avec les ions, où l'on observe « uniquement » de la croissance.

Cette différence pour les produits « magiques » entre les ions et les électrons d'un point de vue quantique peut être expliquée par la différence d'énergie déposée par chacun des ions projectiles. En effet, 3 keV d'ions lourds contre seulement 70 eV d'électrons, permet de passer une certaine barrière énergétique peuplant des états stables accessible plus facilement avec les ions qu'avec les électrons. Ces derniers n'ayant que de l'excitation électronique, ils ont donc moins de transfert d'énergie que les ions. Ce qui explique donc que le pouvoir d'arrêt nucléaire permet de déposer plus d'énergie.

#### 4.2.4 Stabilisation des agrégats anioniques par vibration des électrons

Outre l'étude de la croissance moléculaire du butadiène en interaction avec des électrons, il a été aussi possible par la même occasion d'étudier la stabilisation de ces agrégats. En effet, lors des expériences faites grâce à ce dispositif CluB, il est possible de mesurer des spectres de masse en mode négatif permettant de sonder des gammes d'énergie très faible. Dans le cas de notre expérience avec le butadiène, les mêmes agrégats utilisés pour faire nos expériences avec les électrons à une énergie de 70 eV, ont été utilisés cette fois-ci, sur une gamme d'énergie de 0.5 eV à 12.5 eV [94]. Une autre piste est que les agrégats produits par CluB étant plus gros, il est donc possible d'étudier un tout autre type de processus physique que l'ionisation électronique, qui est l'attachement électronique.

L'attachement électronique aux agrégats a été sondé expérimentalement par collision entre un faisceau d'agrégats neutres de butadiène et un faisceau d'électrons libres. La figure 4.18 représente le spectre de masse anionique obtenu à la suite de cette mesure avec des électrons à une gamme d'énergie de 0.5 eV à 12.5 eV et celui enregistré en mode positif à une énergie de 70 eV.

On observe qu'il y a une croissance d'agrégats de butadiène  $[(\text{But})_n^-]$  seulement à partir de  $n$  égal à 9 et le maximum d'intensité atteint  $n$  égal à 10. De plus, pour les agrégats négatifs avec plus de 10 unités, l'intensité des pics décroît progressivement.

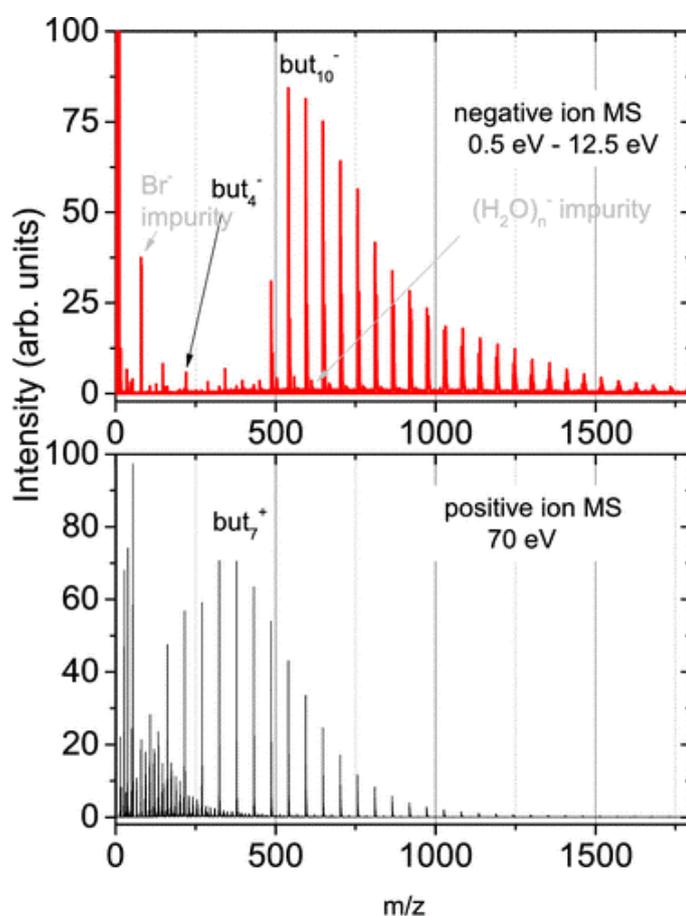


FIGURE 4.18 – Spectre de masse des ions négatifs après attachement des électrons à des agrégats neutres de buta-1,3-diène (en haut) et celui des ions positif après ionisation électronique à 70 eV des agrégats dans les mêmes conditions d’expansion.

Toutefois, on y aperçoit tout de même la présence du pic correspondant à l’agrégat contenant 4 unités de buta-1,3-diène.

Une des raisons qui pourrait expliquer ce début aussi brutal concernant la distribution en taille des agrégats serait que le spectre anionique reflète la distribution des agrégats neutres présents dans le faisceau. Pourtant, il a été montré dans de nombreux cas que l’expansion supersonique produit une large distribution de taille de type log-normale. Ce dernier est confirmé par le spectre de masse de l’ionisation positive montré sur le deuxième spectre en bas de la figure 4.18 où le maximum de la distribution correspond à l’agrégat de butadiène  $[(\text{But})_n^+]$  avec  $n$  égale à 7. Bien que l’ionisation positive peut induire une fragmentation assez importante, la différence entre la distribution des agrégats d’ions positifs et négatifs ne devrait pas être aussi grande. Une des interpré-

tations possibles est donc que les plus petits agrégats ne capturent tout simplement pas d'électrons, ou que leur durée de vie d'auto-détachement d'électrons est beaucoup plus courte que le temps de détection dans la présente expérience (quelques dizaines de microsecondes).

Grâce aux simulations de dynamique moléculaire effectuées au sein de l'équipe à Prague, il a été possible d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, les petits agrégats anioniques sont électroniquement instables. À une certaine taille seuil, il existe des géométries capables de capturer l'électron, ou en d'autres termes, il existe des états de vibration inférieurs aux limites d'ionisation. La stabilité des agrégats augmente avec l'augmentation de leurs taille, mais en même temps, l'abondance des précurseurs d'agrégats neutres diminue avec une augmentation de la taille de ces derniers. C'est pourquoi on observe le pic maximal pour un décamère de butadiène comme résultat net.

En conclusion de ces expériences, il a été montré que des agrégats de butadiène relativement grands ( $n > 7$ ) sont nécessaires pour soutenir l'existence d'anions liés. Pour les petits systèmes, les états électronique des anions les plus bas sont les résonances. De telles résonances peuvent en outre servir comme un état d'entrée pour des anions moléculaires stables de plus grandes tailles. La découverte remarquable est que les agrégats anioniques doivent leur existence au couplage entre le mouvement électronique et nucléaire. Ainsi, les agrégats dans leurs géométries minimales ont toujours une affinité électronique négative.

Cet attachement électronique, souvent appelé capture électronique, serait responsable d'une stabilisation via les vibrations des électrons à une certaine énergie dans des agrégats d'hydrocarbures linéaires comme le butadiène.

# Chapitre 5

## Conclusions et perspectives

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>113</b>
5.1.1	Influence de la structure chimique . . . . .	114
5.1.2	Influence du projectile . . . . .	114
<b>5.2</b>	<b>Perspectives . . . . .</b>	<b>115</b>
5.2.1	Avec les photons... . . . . .	115
5.2.2	Avec 3 atomes de carbone... . . . .	115
5.2.3	Et la théorie? . . . . .	116

---

### 5.1 Conclusions

Les travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont permis d'éclairer la place de l'ionisation électronique et le rôle du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique des projectiles sur des agrégats d'hydrocarbures linéaires. De ce fait, cela a permis de comprendre les processus impliqués dans la croissance moléculaire des hydrocarbures linéaires induite par collision avec des ions et des électrons.

### 5.1.1 Influence de la structure chimique

Les hydrocarbures linéaires utilisés ici appartenant à différentes familles chimiques, il a été possible d'étudier l'influence de leur structure permettant la formation des espèces cycliques voire aromatiques. La première observation faite dans la comparaison du butadiène et du *n*-butane est l'importance de l'ionisation avec la perte ou l'addition d'un atome d'hydrogène qui s'avère particulièrement stable. En effet, dans le cas des agrégats du buta-1,3-diène, on observe une protonation des *k*-mères de la molécule avec un gain d'atome d'hydrogène. Au contraire, le *n*-butane présente une déshydrogénation des *k*-mères. Ce résultat s'explique par le fait que la présence des doubles liaisons conjuguées dans le butadiène permet l'addition plus facile d'un atome d'hydrogène sur le carbone terminal le rendant très réactif, ce qui entraîne l'agrégation de plusieurs molécules plus facilement. Après impact avec des ions projectiles très énergétique, un réarrangement des molécules permet d'obtenir une quantité importante de produits de croissance cycliques. Ce qui n'est pas le cas avec le butane, car celui-ci produit par processus de polymérisation, de plus grandes chaînes aliphatiques avec addition d'atomes de carbone et d'hydrogène.

### 5.1.2 Influence du projectile

Il a été montré dans cette thèse en complément des travaux précédents sur les HAP, que l'utilisation d'ions de basse énergie dont le pouvoir d'arrêt nucléaire est important devant le pouvoir d'arrêt électronique, permet d'initier un processus de croissance des molécules d'hydrocarbures cycliques voire aromatiques. Ce processus est d'autant plus prononcé dans le cas des ions de masse importante comme l'argon, avec une énergie très basse car celui-ci, du fait de sa masse, apporte plus d'énergie et permet une diffusion binaire plus forte.

Quant à l'état de charge de l'ion projectile, il influence la capture d'électrons de la cible. En effet, plus les ions sont multi-chargés, plus on observe une explosion coulombienne au sein de l'agrégat qui favorise sa dissociation et donc stoppe la croissance moléculaire.

Dans le cas des électrons où il n'y a que de l'excitation électronique, même si ce

phénomène de croissance est présent, l'intensité des produits de croissance comparée à celle des  $k$ -mères de la molécule pousse à croire que l'énergie apportée par ces électrons ne permet pas de passer une certaine barrière énergétique qui permettrait la formation des espèces cycliques.

## 5.2 Perspectives

### 5.2.1 Avec les photons...

Afin de poursuivre cette étude des expériences sur les agrégats de buta-1,3-diène avec d'autres types de sources de radiation, des expériences de photo-ionisation VUV étaient envisagées. Pour ce faire, nous avons soumis deux propositions d'expériences au synchrotron SOLEIL sur la ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) avec laquelle des expériences de photo-ionisation à des énergies entre 5-20 eV peuvent être effectuées afin d'étudier la dépendance de l'énergie d'excitation et de la distribution en taille des agrégats sur les mécanismes de croissance moléculaire. L'analyse par la méthode des coïncidences photo-electron et photo-ion et une détection à double image (i2PEPICO) aurait permis l'obtention d'un spectre de photo-electron (PES) pour chaque taille d'agrégat. Il aurait été tout aussi possible d'étudier la dépendance du rendement des photo-fragments / photo-produits en fonction de l'énergie des photons utilisés. Malheureusement nous n'avons pas été retenus.

### 5.2.2 Avec 3 atomes de carbone...

D'autres expériences étaient prévues avec trois autres hydrocarbures linéaires comportant cette fois-ci 3 atomes de carbone et appartenant toujours aux trois mêmes familles étudiées dans cette thèse : propane  $C_3H_8$  (alcane), propène  $C_3H_6$  (alcène) et propyne  $C_3H_4$  (alcyne) (figure 5.1).

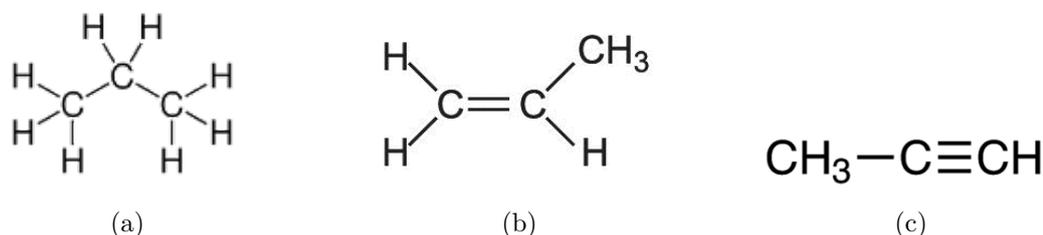


FIGURE 5.1 – Structures moléculaires du propane  $\text{C}_3\text{H}_8$  - 44 uma (à gauche), du propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  - 42 uma (au centre) et du propyne  $\text{C}_3\text{H}_4$  - 40 uma (à droite).

Après avoir cherché longtemps des sources d’approvisionnement de ces gaz, nous avons prévu des expériences de collision avec des ions sur la plateforme d’ARIBE en utilisant le dispositif COLIMACON. Mais à cause de la pandémie du Covid-19, le confinement n’a pas permis d’effectuer toutes les expériences voulues dans cette thèse pour continuer et approfondir davantage l’influence de la structure chimique des composés linéaires.

### 5.2.3 Et la théorie ?

Pour les gros systèmes comme les HAP en collision avec des ions lourds, le pouvoir d’arrêt nucléaire est responsable de la croissance moléculaire observée dans les HAP. En effet, sur un point de vue théorique, nous savons que les simulations de dynamique moléculaire classique représentent généralement bien les expériences effectuées avec les ions. Cependant, ce n’est pas le cas avec les expériences faites dans le cadre de cette thèse avec les agrégats d’hydrocarbures linéaires. Comme nous l’avons vu l’ionisation / excitation joue un rôle important pour la croissance des hydrocarbures. La dynamique moléculaire classique ne permet pas de considérer une charge dans l’agrégat, ainsi des calculs plus élaborés sont nécessaires afin d’appuyer les résultats expérimentaux obtenus.

Dans ce contexte, des calculs de DFTB (Density Functionnal based Tight Binding) ont été développés pour permettre d’expliquer les données observées dans les expériences. Ainsi, une nouvelle collaboration est née basée sur cette thèse entre Julie Douady de l’équipe SIMUL du laboratoire CIMAP à Caen, Mathias Rapacioli et Aude

Simon du laboratoire LCPQ à Toulouse.

Le choix de cette méthode de calcul est basé sur la possibilité d'optimisation des différents paramètres requis pour les simulations, donc plutôt une DFT « paramétrée » qui a l'avantage de réduire le coût numérique. Cependant, ces simulations de réactivité dans les collisions avec une distribution d'agrégats de molécules comme le buta-1,3-diène (30 électrons), nécessitent une bonne méthode de paramétrisation et ces travaux sont en cours de réalisation.

Toutefois, nous avons réussi à obtenir quelques informations concernant les différentes géométries stable pour le dimère et le pentamère du butadiène (figure 5.2).

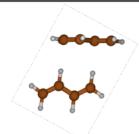
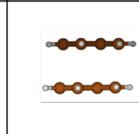
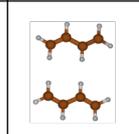
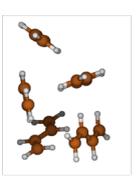
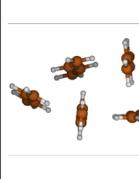
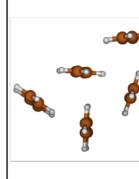
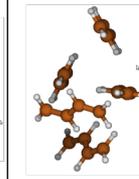
<b>Géométrie pour (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:</b>				
<b>Isomère</b>	1	2	3	4
<b>Forme</b>	En T		feuille	
<b>Énergie (eV)</b>	0	0,0012	0,0167	0,0806
<b>Géométrie 3D</b>				
<b>Géométrie pour (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>5</sub>:</b>				
<b>Isomère</b>	1	2	3	4
<b>Forme</b>	en T (3+2)	en T (4+1)	feuille	feuille
<b>Énergie (eV)</b>	0	0,0017	0,0207	0,0293
<b>Géométrie 3D</b>				

FIGURE 5.2 – Tableau récapitulatif des différentes géométries calculées pour 4 isomères possibles du dimère et du pentamère de butadiène.



# Bibliographie

- [1] S.L. Miller. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117(3046) :528–529, 1953.
- [2] University of Koeln. Cdms classic documentation, molecules in space. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/>, 2020.
- [3] C. Sagan, W.R. Thompson, and B.N. Khare. Titan : a laboratory for prebiological organic chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 25(7) :286–292, 1992.
- [4] R.E. Pudritz, P.G. Higgs, and J. Stone. Planetary systems and the origins of life. *Cambridge University Press*, 3, 2007.
- [5] L. Czechowski and K. Kossacki. Thermal convection in the porous methane-soaked regolith of titan : Investigation of stability. *Icarus*, 202(2) :599–606, 2009.
- [6] R. Brown, J.-P. Lebreton, and H. Waite. Titan from cassini-huygens. *Springer Science & Business Media*, 2009.
- [7] M.L. Cable, S.M. Horst, R. Hodyss, P.M. Beauchamp, M.A. Smith, and P.A. Willis. Titan tholins : simulating titan organic chemistry in the cassini-huygens era. *Chemical Reviews*, 112(3) :1882–1909, 2012.
- [8] F. Raulin, P. Bruston, P. Paillous, and R. Sternberg. The low temperature organic chemistry of titan’s geofluid. *Advances in Space Research*, 15(3) :321–333, 1995.
- [9] F. Raulin, P. Coll, D. Coscia, M.C. Gazeau, R. Sternberg, P. Bruston, G. Israel, and D. Gautier. An exobiological view of titan and the cassini-huygens mission. *Advances in Space Research*, 22(3) :353–362, 1998.

- [10] R.D. Lorenz, S. Wall, J. Radebaugh, G. Boubin, E. Reffet, M. Janssen, E. Stofan, R. Lopes, R. Kirk, C. Elachi, et al. The sand seas of titan : Cassini radar observations of longitudinal dunes. *Science*, 312(5774) :724–727, 2006.
- [11] J. Radebaugh, R.D. Lorenz, J.I. Lunine, S.D. Wall, G. Boubin, E. Reffet, R.L. Kirk, R.M. Lopes, E.R. Stofan, L. Soderblom, et al. Dunes on titan observed by cassini radar. *Icarus*, 194(2) :690–703, 2008.
- [12] E.R. Stofan, C. Elachi, J.I. Lunine, R.D. Lorenz, B. Stiles, K.L. Mitchell, S. Ostro, L. Soderblom, C. Wood, H. Zebker, et al. The lakes of titan. *Nature*, 445(7123) :61–64, 2007.
- [13] R.H. Brown, L.A. Soderblom, J.M. Soderblom, R.N. Clark, R. Jaumann, J.W. Barnes, C. Sotin, B. Buratti, K.H. Baines, and P.D. Nicholson. The identification of liquid ethane in titan’s ontario lacus. *Nature*, 454(7204) :607–610, 2008.
- [14] J.H. Waite, D.T. Young, T.E. Cravens, A.J. Coates, F.J. Crary, B. Magee, and J. Westlake. The process of tholin formation in titan’s upper atmosphere. *Science*, 316(5826) :870–875, 2007.
- [15] M. López-Puertas, B.M. Dinelli, A. Adriani, B. Funke, M. García-Comas, M.L. Moriconi, E. D’Aversa, C. Boersma, and L.J. Allamandola. Large abundances of polycyclic aromatic hydrocarbons in titan’s upper atmosphere. *The Astrophysical Journal*, 770(2) :132, 2013.
- [16] R. Von Steiger, N.A. Schwadron, L.A. Fisk, J. Geiss, G. Gloeckler, S. Hefti, B. Wilken, R.R. Wimmer-Schweingruber, and T.H. Zurbuchen. Composition of quasi-stationary solar wind flows from ulysses/solar wind ion composition spectrometer. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 105(A12) :27217–27238, 2000.
- [17] D.T. Young, J.-J. Berthelier, M. Blanc, J.L. Burch, S. Bolton, A.J. Coates, F.J. Crary, R. Goldstein, M. Grande, T.W. Hill, et al. Composition and dynamics of plasma in saturn’s magnetosphere. *Science*, 307(5713) :1262–1266, 2005.
- [18] B. Bézard. Composition and chemistry of titan’s stratosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1889) :683–695, 2009.

- [19] R. Lorenz and C. Sotin. The moon that would be a planet. *Scientific American*, 302(3) :36–43, 2010.
- [20] P.P. Lavvas, A. Coustenis, and I.M. Vardavas. Coupling photochemistry with haze formation in titan’s atmosphere, part ii : Results and validation with casini/huygens data. *Planetary and Space Science*, 56(1) :67–99, 2008.
- [21] P. Lavvas, M. Sander, M. Kraft, and H. Imanaka. Surface chemistry and particle shape : processes for the evolution of aerosols in titan’s atmosphere. *The Astrophysical Journal*, 728(2) :80, 2011.
- [22] V.A. Krasnopolsky. The photochemical model of titan’s atmosphere and ionosphere : A version without hydrodynamic escape. *Planetary and Space Science*, 58(12) :1507–1515, 2010.
- [23] P. Lavvas, R.V. Yelle, and C.A. Griffith. Titan’s vertical aerosol structure at the huygens landing site : Constraints on particle size, density, charge, and refractive index. *Icarus*, 210(2) :832–842, 2010.
- [24] P. Lavvas, C.A. Griffith, and R.V. Yelle. Condensation in titan’s atmosphere at the huygens landing site. *Icarus*, 215(2) :732–750, 2011.
- [25] J.A. Berson. Erich hückel, pioneer of organic quantum chemistry : reflections on theory and experiment. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(23-24) :2750–2764, 1996.
- [26] H. Richter and J.B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion science*, 26(4-6) :565–608, 2000.
- [27] A.G.G.M. Tielens. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46 :289–337, 2008.
- [28] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S.E. Malek. Detection of c60 and c70 in a young planetary nebula. *Science*, 329(5996) :1180–1182, 2010.
- [29] A.G.G.M. Tielens. The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85(3) :1021, 2013.

- [30] P.O. Momoh, S.A. Abrash, R. Mabrouki, and M.S. El-Shall. Polymerization of ionized acetylene clusters into covalent bonded ions : Evidence for the formation of benzene radical cation. *Journal of the American Chemical Society*, 128(38) :12408–12409, 2006.
- [31] T. Stein, B. Bandyopadhyay, T.P. Troy, Y. Fang, O. Kostko, and M. Ahmed, M. and Head-Gordon. Ab initio dynamics and photoionization mass spectrometry reveal ion–molecule pathways from ionized acetylene clusters to benzene cation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(21) :E4125–E4133, 2017.
- [32] R. Delaunay, M. Gatchell, P. Rousseau, A. Domaracka, S. Maclot, Y. Wang, M. H. Stockett, T. Chen, L. Adoui, M. Alcami, et al. Molecular growth inside of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters induced by ion collisions. *The journal of physical chemistry letters*, 6(9) :1536–1542, 2015.
- [33] K. Hansen. *Statistical physics of nanoparticles in the gas phase*. Springer, 2013.
- [34] B. Valeur. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck Supérieur, 2004.
- [35] M. Padovani, D. Galli, and A. E. Glassgold. Cosmic-ray ionization of molecular clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 501(2) :619–631, 2009.
- [36] D. Vernhet, J.-P. Rozet, K. Wohrer, L. Adoui, C. Stéphan, A. Cassimi, and J.-M. Ramillon. Excitation in swift heavy ion-atom collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107(1-4) :71–78, 1996.
- [37] H. Bethe. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Annalen der Physik*, 397(3) :325–400, 1930.
- [38] J. F. Ziegler and J.-P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on heavy-ion science*, pages 93–129. Springer, 1985.
- [39] P. Rousseau, A. Ławicki, A.I.S. Holm, M. Capron, R. Maisonnny, S. Maclot, E. Lattouf, H.A.B. Johansson, F. Seitz, A. Méry, J. Rangama, H. Zettergren, S. Rosén, H.T. H.T. Schmidt, J.-Y. Chesnel, A. Domaracka, B. Manil, L. Adoui, H. Cederquist, and B.A. Huber. Low-energy ions interacting with anthracene molecules and clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B :*

- 
- Beam Interactions with Materials and Atoms*, 279 :140 – 143, 2012. Proceedings of the Fifth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems Belgrade, Serbia, 21-25 June 2011.
- [40] M. H. Stockett, H. Zettergren, L. Adoui, J.D. Alexander, U Bērziņš, T. Chen, M. Gatchell, N Haag, B. A. Huber, P. Hvelplund, et al. Nonstatistical fragmentation of large molecules. *Physical Review A*, 89(3) :032701, 2014.
- [41] A. I. S. Holm, H. Johansson, H. Cederquist, and H. Zettergren. Dissociation and multiple ionization energies for five polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4) :044301, 2011.
- [42] S. Martin, L. Chen, R. Brédy, G. Montagne, C. Ortega, T. Schlathölter, G. Reitsma, and J. Bernard. Statistical fragmentation of doubly charged anthracene induced by fluorine-beam impact at 3 keV. *Physical Review A*, 85(5) :052715, 2012.
- [43] J. Postma, R. Hoekstra, A. Tielens, and T. Schlathölter. A molecular dynamics study on slow ion interactions with the polycyclic aromatic hydrocarbon molecule anthracene. *The Astrophysical Journal*, 783(1) :61, 2014.
- [44] M. H. Stockett, M. Gatchell, T. Chen, N. de Ruelle, L. Giacomozzi, M. Wolf, H. T Schmidt, H. Zettergren, and H. Cederquist. Threshold energies for single-carbon knockout from polycyclic aromatic hydrocarbons. *The journal of physical chemistry letters*, 6(22) :4504–4509, 2015.
- [45] A. I. S. Holm, H. Zettergren, H. A. B. Johansson, F. Seitz, S. Rosén, H. T. Schmidt, A. Ławicki, J. Rangama, P. Rousseau, M. Capron, R. Maisonne, L. Adoui, A. Méry, B. Manil, B. A. Huber, and H. Cederquist. Ions colliding with cold polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :213401, Nov 2010.
- [46] S. Martin, J. Bernard, R. Brédy, B. Concina, C. Joblin, M. Ji, C. Ortega, and L. Chen. Fast radiative cooling of anthracene observed in a compact electrostatic storage ring. *Physical review letters*, 110(6) :063003, 2013.
- [47] T.D. Mark and G.H. Dunn. *Electron Impact Ionization*. Springer Vienna, 2013.
-

- [48] A.J. Dempster. A new method of positive ray analysis. *Physical Review*, 11(4) :316, 1918.
- [49] M.A. Kaczorowska and H.J. Cooper. Electron induced dissociation : a mass spectrometry technique for the structural analysis of trinuclear oxo-centred carboxylate-bridged iron complexes. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(8) :1398–1403, 2010.
- [50] H. Lioe and A.J. Richard. Comparison of collision-induced dissociation and electron-induced dissociation of singly protonated aromatic amino acids, cystine and related simple peptides using a hybrid linear ion trap–ft-icr mass spectrometer. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 389(5) :1429–1437, 2007.
- [51] Z. Liang, Z. Zhang, J. J. Wolff, C. J. Thompson, and W. Zhong. Implementation of electron-induced dissociation mass spectrometry technique for differentiation of isomeric metabolites of diclofenac. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(17) :1471–1475, 2017.
- [52] V. BERNIGAUD, O. Kamalou, A. Lawicki, M. Capron, R. Maissonny, B. Manil, L. Maunoury, J. Rangama, P. Rousseau, J.-Y. Chesnel, L. Adoui, and B. A. Huber. Aribé : a low energy ion beam facility in caen. *Publications de l'Observatoire Astronomique de Beograd*, 84 :83–86, 2008.
- [53] G. Liebmann. Measured properties of strong "unipotential" electron lenses. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 62(4) :213–228, apr 1949.
- [54] R. Geller. *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas*. CRC Press, 1996.
- [55] L. Maunoury, R. Leroy, T. Been, G. Gaubert, L. Guillaume, D. Leclerc, A. Lepoutre, V. Mouton, J. Y. Pacquet, J. M. Ramillon, R. Vicquelin, and The GANIL Ion Production Group. Limbe : A new facility for low energy beams. *Review of Scientific Instruments*, 73(2) :561–563, 2002.
- [56] RDB Instrument. 04-303 ion gun theory, operation and alignment. Technical report, RBD Enterprises, 2006.

- 
- [57] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, and J. Roux. Generation of rare earth metal clusters by means of the gas-aggregation technique. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 19(4) :195–197, March 1991.
- [58] F. Chandezon, C. Guet, B. A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, E. Monnard, C. Ristori, and J. C. Rocco. Critical sizes against coulomb dissociation of highly charged sodium clusters obtained by ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3784–3787, May 1995.
- [59] M. Gatchell, P. Rousseau, A. Domaracka, M. H. Stockett, T. Chen, H. T. Schmidt, J. Y. Chesnel, A. Méry, S. Maclot, L. Adoui, B. A. Huber, H. Zettergren, and H. Cederquist. Ions colliding with mixed clusters of  $c_{60}$  and coronene : Fragmentation and bond formation. *Phys. Rev. A*, 90 :022713, Août 2014.
- [60] J.-C. Pouilly, V. Vizcaino, L. Schwob, R. Delaunay, J. Kocisek, S. Eden, J.-Y. Chesnel, A. Méry, J. Rangama, L. Adoui, and B. Huber. Formation and fragmentation of protonated molecules after ionization of amino acid and lactic acid clusters by collision with ions in the gas phase. *ChemPhysChem*, 16(11) :2389–2396, 2015.
- [61] H. Zettergren, P. Rousseau, Y. Wang, F. Seitz, T. Chen, M. Gatchell, J. D. Alexander, M. H. Stockett, J. Rangama, J. Y. Chesnel, M. Capron, J. C. Pouilly, A. Domaracka, A. Méry, S. Maclot, H. T. Schmidt, L. Adoui, M. Alcamí, A. G. G. M. Tielens, F. Martín, B. A. Huber, and H. Cederquist. Formations of dumbbell  $c_{118}$  and  $c_{119}$  inside clusters of  $c_{60}$  molecules by collision with  $\alpha$  particles. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :185501, May 2013.
- [62] J. Kočíšek, A. Pysanenko, M. Fárník, and J. Fedor. Microhydration Prevents Fragmentation of Uracil and Thymine by Low-Energy Electrons. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(17) :3401–3405, September 2016.
- [63] J. Renoud, S. Indrajith, A. Domaracka, P. Rousseau, P. Moretto-Capelle, B. A. Huber, and J. Ph. Champeaux. Interaction of hydantoin with solar wind minority ions :  $O^{6+}$  and  $he^{2+}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 :5785–5796, 2020.
- [64] S. Indrajith, P. Rousseau, B. A. Huber, C. Nicolafrancesco, A. Domaracka, K. Grygoryeva, P. Nag, B. Sedmidubská, and J. Fedor, J. and Kočíšek. Decomposition of
-

- Iron Pentacarbonyl Induced by Singly and Multiply Charged Ions and Implications for Focused Ion Beam-Induced Deposition. *J. Phys. Chem. C*, 123(16) :10639–10645, April 2019.
- [65] E. Hoffmann and V. Stroobant. Mass spectrometry : Principles and applications. 1997.
- [66] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12) :1150–1157, 1955.
- [67] F. Chandezon, B. Huber, and C. Ristori. A new-regime wiley–mclaren time-of-flight mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 65(11) :3344–3353, 1994.
- [68] N. R. Daly. Scintillation type mass spectrometer ion detector. *Review of Scientific Instruments*, 31(3) :264–267, 1960.
- [69] T. Bergen, X. Biquard, A. Brenac, F. Chandezon, B. A. Huber, D. Jalabert, H. Lebius, M. Maurel, E. Monnard, J. Opitz, A. Pesnelle, B. Pras, C. Ristori, and J. C. Rocco. Multiply charged cluster ion crossed-beam apparatus : Multi-ionization of clusters by ion impact. *Review of Scientific Instruments*, 70(8) :3244–3253, 1999.
- [70] J. H. D. Eland. Dynamics of Fragmentation Reactions From Peak Shapes in Multiparticle Coincidence Experiments. *Laser Chemistry*, 11 :717149, January 1991.
- [71] R. Brun and F. Rademakers. Root—an object oriented data analysis framework. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 389(1-2) :81–86, 1997.
- [72] M. Fárník. Molecular dynamics in free clusters and nanoparticles studied in molecular beams, 2011.
- [73] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, and D. Laine. *Atomic and molecular beam methods*, volume 1. Oxford university press New York, 1988.

- 
- [74] J. Lengyel, J. Kočišek, V. Poterya, A. Pysanenko, P. Svrčková, M. Fárník, D. K. Zaouris, and J. Fedor. Uptake of atmospheric molecules by ice nanoparticles : Pickup cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(3) :034304, 2012.
- [75] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. 1973.
- [76] M. Farnik and J. Lengyel. Mass spectrometry of aerosol particle analogues in molecular beam experiments. *Mass Spectrometry Reviews*, 37(5) :630–651, 2018.
- [77] B. Manil, L. Maunoury, B. A. Huber, J. Jensen, H. T. Schmidt, H. Zettergren, H. Cederquist, S. Tomita, and P. Hvelplund. Highly charged clusters of fullerenes : charge mobility and appearance sizes. *Physical review letters*, 91(21) :215504, 2003.
- [78] S. Maclot, M. Capron, R. Maisonnay, A. Ławicki, A. Méry, J. Rangama, J.-Y. Chesnel, S. Bari, R. Hoekstra, T. Schlathölter, et al. Ion-induced fragmentation of amino acids : Effect of the environment. *ChemPhysChem*, 12(5) :930–936, 2011.
- [79] A. Domaracka, M. Capron, S. Maclot, J.-Y. Chesnel, A. Méry, J.-C. Pouilly, J. Rangama, L. Adoui, P. Rousseau, and B. A. Huber. Ion interaction with biomolecular systems and the effect of the environment. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 373, page 012005. IOP Publishing, 2012.
- [80] R. Delaunay. *Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions*. PhD thesis, 2016.
- [81] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, and D.J. Wales. Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(11) :2487–2497, 2005.
- [82] M. Rapacioli and F. Spiegelman. Modelling singly ionized coronene clusters. *The European Physical Journal D*, 52(1-3) :55–58, 2009.
- [83] L. Dontot, N. Suaud, M. Rapacioli, and F. Spiegelman. An extended dftb-ci model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies versus ab initio calculations in small pah clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(5) :3545–3557, 2016.
-

- [84] C. Leforestier, A. Tekin, G. Jansen, and M. Herman. First principles potential for the acetylene dimer and refinement by fitting to experiments. *The Journal of chemical physics*, 135(23) :12B603, 2011.
- [85] J. R. Premkumar, D. Umadevi, and G. N. Sastry. Quantifying dispersion interaction : a study of alkane and alkene dimers. 2014.
- [86] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, and M. Mikami. Estimated mp2 and ccSD (t) interaction energies of n-alkane dimers at the basis set limit : Comparison of the methods of helgaker et al. and feller. *The Journal of chemical physics*, 124(11) :114304, 2006.
- [87] Chemical Webbook NIST. Nist mass spectrometry data center. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67641&Units=SI&Mask=200Mass-Spec>.
- [88] J. Kočišek, J. Lengyel, and M. Fárník. Ionization of large homogeneous and heterogeneous clusters generated in acetylene–ar expansions : Cluster ion polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, 138(12) :124306, 2013.
- [89] P.O. Momoh, A.M. Hamid, A. Soliman, S.A. Abrash, and M. S. El-Shall. Structure of the  $C_8H_8^{\bullet+}$  radical cation formed by electron impact ionization of acetylene clusters. evidence for a (benzene $^{\bullet+}$ . acetylene) complex. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19) :2412–2419, 2011.
- [90] B. Bandyopadhyay, T. Stein, Y. Fang, O. Kostko, A. White, M. Head-Gordon, and M. Ahmed. Probing ionic complexes of ethylene and acetylene with vacuum-ultraviolet radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27) :5053–5064, 2016.
- [91] H.A.B. Johansson. *Ionization and Fragmentation of Complex Molecules and Clusters : Biomolecules and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. PhD thesis, Department of Physics, Stockholm University, 2011.
- [92] M. Gatchell, R. Delaunay, G. D’Angelo, A. Mika, K. Kulyk, A. Domaracka, P. Rousseau, H. Zettergren, B. A. Huber, and H. Cederquist. Ion-induced molecular growth in clusters of small hydrocarbon chains. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(30) :19665–19672, 2017.

- [93] F. Seitz, H. Zettergren, P. Rousseau, Y. Wang, T. Chen, M. Gatchell, J.D. Alexander, M.H. Stockett, J. Rangama, J.-Y. Chesnel, et al. Ions colliding with clusters of fullerenes—decay pathways and covalent bond formations. *The Journal of Chemical Physics*, 139(3) :034309, 2013.
- [94] Š. Sršeň, P. Slavicek, A. Domaracka, S. Indrajith, P. Rousseau, M. Fárník, J. Fedor, and J. Kočišek. Vibrationally mediated stabilization of electrons in nonpolar matter. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(7) :2482–2489, 2020.





---

## **Croissance moléculaire induite dans les agrégats d'hydrocarbures linéaires par la collision avec des ions et des électrons**

---

### **Résumé**

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale en phase gazeuse des collisions entre des particules ionisantes de faible énergie et des agrégats neutres d'hydrocarbures linéaires faiblement liés entre eux. Ces expériences ont eu comme objectif d'analyser les processus subséquents aux transferts d'énergie et de charge lors de la collision. Il s'agit de la fragmentation et de la croissance moléculaire via la mise en place de liaisons covalentes entre les molécules formant ces agrégats. Les travaux expérimentaux dans ce manuscrit ont permis d'éclairer les rôles respectifs de l'ionisation électronique et des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique des projectiles sur la croissance au sein des agrégats d'hydrocarbures linéaires. À cette fin, des études complémentaires ont été menées avec des faisceaux d'ions de basse énergies (keV) fournis par le GANIL (Caen), qui représente la majorité des résultats présentés, et des expériences utilisant des électrons ont aussi été réalisées à l'Institut de Chimie - Physique J. Heyrovsky (Prague, République Tchèque).

---

## **Ion and electron induced molecular growth inside of linear hydrocarbons clusters**

---

### **Abstract**

The work presented in this thesis concerns the experimental study in the gas phase of the collisions between low energy ionizing particles and weakly bonded, neutral clusters of linear hydrocarbon. The purpose of these experiments was to analyze the processes subsequent to the energy and charge transfers during collision, which are the fragmentation and molecular growth via the formation of covalently bonded molecules forming these clusters. The experimental work in this manuscript has shed light on the respective roles of electronic ionization and the nuclear and electronic stopping powers of projectiles on growth mechanisms within the clusters. To this end, the studies were carried out with low energy ion beams (keV) supplied by GANIL (Caen), which represents the majority of the results presented here, and experiments using electrons were also carried out at the J. Heyrovsky Institute of Chemistry - Physics (Prague, Czech Republic).

---

### **Mots-clés**

Spectrométrie de masse à temps de vol, spectrométrie de masse à réflectron, agrégat d'hydrocarbures linéaires, interaction ion-molécule, interaction électron-molécule, croissance moléculaire, ions de basses énergies, collision binaire, diffusion nucléaire, collision électronique, atmosphère planétaire, formation de composé aromatique, aromaticité.

---

### **Laboratoire**

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

CIMAP - GANIL

Boulevard Henri Becquerel, BP 5133

14070 Caen, Cedex 05

FRANCE