



HAL
open science

Etude expérimentale des interactions du vent solaire avec la molécule prébiotique d'hydantoïne (C₃N₂O₂H₄)

Julie Renoud

► **To cite this version:**

Julie Renoud. Etude expérimentale des interactions du vent solaire avec la molécule prébiotique d'hydantoïne (C₃N₂O₂H₄). Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30225 . tel-03205698

HAL Id: tel-03205698

<https://theses.hal.science/tel-03205698>

Submitted on 22 Apr 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.

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Julie RENOUD

Le 28 octobre 2020

**Etude expérimentale des interactions du vent solaire avec la
molécule prébiotique d'hydantoïne ($C_3N_2O_2H_4$)**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physique**

Unité de recherche :

LCAR-IRSAMC - Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité

Thèse dirigée par

Jean-Philippe CHAMPEAUX

Jury

Mme Bernadette FARIZON, Rapporteur

M. Jean-Yves CHESNEL, Rapporteur

M. Bruno MANIL, Examineur

Mme Christine JOBLIN, Examinatrice

M. Pierre CARCABAL, Examineur

M. Jean-Philippe CHAMPEAUX, Directeur de thèse

Remerciements

*" Dans ces instants, il y a les mots
qui touchent, les regards qui veillent
sur vous, les étreintes chaleureuses. "*

— Jean-Luc Istin

Les Elfes T16 - Rouge comme la lave
2017

Cette partie n'est pas aussi facile à écrire que ce que je pensais... Il faut trouver les mots justes, pour chaque personne qui a contribué à sa façon aux trois ans de travail qui ont abouti à ce manuscrit.

Je souhaite dans un premier temps remercier les membres de mon jury de thèse : Bruno Manil que je remercie pour avoir présidé ce jury et pour avoir fait le déplacement jusqu'à Toulouse malgré le contexte un peu particulier, Christine Joblin, Pierre Carçabal, et enfin Bernadette Farizon et Jean-Yves Chesnel qui ont lu avec attention ce manuscrit. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

J'ai effectué ma thèse dans l'équipe Interaction Ions Matière du LCAR au sein de l'IRSAMC. Je remercie Jean-Marc L'Hermite le directeur du LCAR de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire et également d'avoir été mon directeur de thèse "officiel" pendant la première année. Je remercie l'équipe I2M de m'avoir accueillie pendant ces trois ans de thèse. Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Jean-Philippe Champeaux pour m'avoir accompagnée durant ces trois ans et pour m'avoir initiée à la physico-chimie des interactions molécules/particules chargées. Un grand merci également à Patrick Moretto-Capelle pour m'avoir guidée avec bienveillance dans ma prise en main de SWEET, pour m'avoir toujours poussée à faire les choses par moi même et pour avoir répondu à mes innombrables questions. Même si je ne comprenais pas toujours tes blagues et tes références, ta bonne humeur et ton positivisme étaient très agréables. Pour leur gentillesse et leur bienveillance, je remercie également Martine Sence et Pierre Cafarelli. Je les remercie tout particulièrement pour leur relecture attentive de ce manuscrit. Enfin, un membre non négligeable de notre équipe : je remercie SWEET, notre manip ! Une peu capricieuse, parfois incompréhensible mais néanmoins coopérative, qui a donné ses premiers résultats durant cette thèse et nous a permis d'apprendre pleins de choses et nous en apprendra encore.

Cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien sans toutes celles et ceux, personnel administratif et technique, qui contribuent au bon fonctionnement du labo et à la réussite

des projets de recherche. Un grand merci donc à l'équipe administrative : Carole Lecinana (merci pour ta bonne humeur et ta gentillesse à toute épreuve, nous n'oublierons pas ton admirable gestion de notre galère d'hôtel à Florence!) et Christine Soucasse. Le LCAR bénéficie également d'une équipe technique indispensable au bon fonctionnement des manip. Je remercie Stéphane Faure, avec qui ce fut un plaisir de concevoir l'interface d'acquisition de SWEET. Merci pour ton attention et ta gentillesse ainsi que pour tes considérables compétences notamment en LabVIEW. Je remercie également Laurent Polizzi qui a reproduit toute la manip sous CATIA (c'est bien pratique quand on a besoin d'une cote) et grâce à qui nous avons enfin de la lumière dans la salle de manip! Merci aussi à Philippe Paquier pour son soutien en électronique, Daniel Castex, Eric Panader et Michel Gianesin pour avoir réalisé une bonne partie des pièces qui constituent SWEET et Emmanuelle Kierbel pour son soutien en informatique. Je remercie également l'ensemble des chercheurs du LCAR dont un certain nombre sont passés de professeurs à collègues. Je remercie plus particulièrement Juliette Billy (merci pour tes milles et un conseils et pour les prêts de livres), David Guéry-Odelin, Benoit Chalopin, Alexandre Gauguet, Baptiste Allard, Sébastien Zamith et Bruno Peaudecerf pour leur sympathie et leur prévenance.

Au niveau de l'IRSAMC, je remercie le directeur Nicolas Destainville. Je remercie également Nicolas Elefant, documentaliste de l'IRSAMC, pour son soutien bibliographique (merci de tolérer que nous gardions les livres beaucoup plus longtemps que la durée prévue!). Un grand merci également à Aude Simon, ma marraine de thèse, pour sa gentillesse et son suivi bienveillant. Je tiens également à remercier Jérôme Cuny, en tant que représentant de l'école doctorale à l'IRSAMC, pour son accompagnement dans les démarches administratives.

L'IRSAMC c'est aussi une joyeuse bande de doctorants et de post-docs, qui ont largement contribué à ce que je me sente bien au labo pendant ces trois ans. Un grand merci tout d'abord à Julien et Maxime (B) qui m'ont accueillie dans leur bureau à mon arrivée. Merci (sans ordre de préférence) à Eric Michon, Qi (it was nice to see you back in the lab!), Michael, Olivier (j'ai laissé une vieille tasse de thé moisir dans le bureau pendant tout le confinement ...), Vincent, Ashley et Tangui (c'est bon, tu peux m'appeler "docteur" maintenant!) mes nouveaux co-bureau, Julie mon homonyme et première Julie docteure de l'IRSAMC, Maxime (M) notre compagnon de manif, Evgeny, Gabriel (Check "grande-main" cher co-panier! Et merci pour la découverte du Ragusa!), Nathan à qui nous passons le relai pour le panier, Olivier (LPT) l'initiateur de débats mémorables au resto (merci d'avoir renfloué notre stock de Ragusa!), Adrien (merci pour ton soutien dans mes calculs de chimie quantique), Jordan (non je n'ai pas mangé tout le stock de fromage des cuisines des Houches!), Hugo, Faedi, Yassir, Nicolas, Benjamin et Eric Michoulier. Je me souviendrai longtemps des débats endiablés le midi, des concours d'expressions au tableau et des séances ciné/pizza en salle de réunion!

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de réaliser des manips au GANIL à Caen. Je remercie vivement les membres du CIMAP qui ont rendu possible cette campagne de mesure. En particulier je remercie Patrick Rousseau, Alicja Domaracka, Bernd Hubert et Suvasthika Indrajith. Merci également à Chiara, vive la zuppa cotta!

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans le soutien financier du Labex Next.

Cette thèse ne serait pas non plus ce qu'elle est sans la contribution des personnes anonymes qui ont répondu à mes questions sur les forums dédiés à Origin, Python ou

L^AT_EX. Je les remercie donc pour leur aide précieuse.

Ces trois ans de thèse se sont conclus par l'exposé oral de mes travaux. Si cette soutenance en "semi-visio" s'est bien déroulée et que tout le monde m'entendait malgré ma petite voix, c'est grâce à l'assistance de Jean-Hugues Barbary que je remercie vivement pour son aide technique.

Ça, c'était pour le travail de thèse en tant que tel. Mais je voudrais également remercier celles et ceux qui ont contribué à ce que j'arrive jusque là. Un grand merci à Florence Pettinari, Jesse Groenen et Benoit Chalopin pour leur énorme implication dans les Parcours Spéciaux. La licence fut pour moi une grande source d'épanouissement, accompagnée par une équipe enseignante aux petits soins, attentionnée et rigoureuse. Ce fut avec grand plaisir et une pointe de fierté que je suis "passée de l'autre côté" en encadrant un projet pour les PS. Un grand merci également à Jean-Luc Frey mon professeur de physique-chimie du lycée, qui a accompagné mes premiers pas en physique et qui m'a soutenue dans mes projets.

Heureusement, ces trois ans ne se résument pas à la physique et au labo. Charlie et Morgan, Marie, Clément, Hadrien (Hacheu) et Mélissa, Rémy et Cécile, Rémi, Neige : merci pour les piques-niques (vive le houmous et les bâtonnets de carotte!), les soirées jeux, les apéros-visio et la conversation WhatsApp qui est une source intarissable de bonne humeur dans laquelle j'ai souvent puisé en cas de coup de blues. Je regrette seulement qu'il soit de plus en plus difficile de nous retrouver tous, chacun étant dans son coin de France ou d'Europe (et confinés en plus!)...

Un immense merci à ma famille, pour tout et plus encore (merci sœur-sœur pour le partage du neurone!).

Myrna, René, Heiva, Lydie et Nadège, merci de m'avoir accueillie parmi vous. Et merci d'avoir hébergé deux doctorants en rédaction en quête de calme et de fraîcheur!

Enfin, merci à Maxime. Il y a un peu, beaucoup, énormément, que dis-je énormément? infiniment de choses dans ce merci là.

À vous tous, je souhaite une infinité de belles choses.

Table des matières

Liste des acronymes 11

1 Introduction 13

1.1 Molécules dans les milieux astrophysiques 15

1.1.1 Molécules carbonées 15

1.1.2 Molécules astrophysiques d'intérêt biologique 17

1.2 Vent solaire 20

1.2.1 Composition et états de charge 21

1.2.2 Vitesse et énergie des particules du vent solaire 22

1.2.3 Flux 25

1.3 Interactions des molécules avec les composants du vent solaire 26

1.3.1 Mécanismes élémentaires d'interaction 26

1.3.2 Énergie déposée dans la molécule 30

1.3.3 Mécanismes de relaxation 32

1.4 Plan du manuscrit 33

I

Dispositif expérimental et approche théorique

2 Dispositif SWEET : présentation générale 37

3 Sources du dispositif SWEET 43

3.1 Source de molécules 44

3.1.1 Molécules sous forme de poudre : jet effusif de molécules neutres 44

3.1.2 Molécules sous forme de gaz 47

3.2 Source d'électrons 47

3.2.1 Description générale 48

3.2.2 Calibration des tensions du canon 49

3.2.3 Pulsation du faisceau 50

3.3 Source d'ions 52

3.3.1 Source ECR 52

3.3.2 Transport et pulsation du faisceau 53

3.3.3 Simulations 55

4	Systèmes de mesures du dispositif SWEET	59
4.1	Spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse	60
4.1.1	Configuration générale	60
4.1.2	Spectrométrie de masse par temps de vol	61
4.1.3	Détection sensible en position : imagerie de vecteur vitesse	63
4.1.4	Focalisation temporelle et spatiale	66
4.2	Spectromètre d'électrons haute résolution	69
4.2.1	Configuration générale	70
4.2.2	Mesure d'énergie et résolution du spectromètre	71
4.3	Chaîne électronique : pulsation, pré-traitement des signaux et acquisition	72
4.3.1	Commandes de pulsation - Chronologie et contraintes de durée	73
4.3.2	Pré-traitement des signaux en sortie des détecteurs	76
5	Traitement et analyse des données - Tests de fonctionnement	79
5.1	Signaux de sortie d'une ligne à retard	80
5.2	TOF-MS/VMI	80
5.2.1	Spectre de temps de vol et calibration en masse	81
5.2.2	Détermination du vecteur vitesse	82
5.2.3	Cartes de corrélation	83
5.2.4	Application : fragmentation du CO ₂ par impact d'électrons	87
5.3	HREELS	93
5.3.1	Mesure de l'énergie	94
5.3.2	Calibration	94
5.3.3	Durée effective du paquet d'électrons	97
5.3.4	Application : mesure des premiers états excités de l'He par perte d'énergie des électrons.	97
6	Dispositif expérimental COLIMACON	101
7	Approche par la chimie théorique	105
7.1	Méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail	106
7.2	Application aux situations expérimentales	107

II Résultats - Interaction de l'hydantoïne avec le vent solaire

8	Géométrie initiale et états de charge de la molécule d'hydantoïne	113
8.1	Molécule d'hydantoïne neutre	114
8.1.1	Molécule neutre dans l'état fondamental - Hyd ⁰	114
8.1.2	Isomérisation de la molécule neutre	115
8.2	États de charge de l'hydantoïne	117
8.2.1	Simple ionisation - Hyd ¹⁺	117
8.2.2	Double ionisation - Hyd ²⁺	119
8.2.3	Triple ionisation - Hyd ³⁺	120

9	Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons	123
9.1	Interaction de l'hydantoïne avec les électrons du vent solaire	125
9.1.1	Simple ionisation	125
9.1.2	Double ionisation	130
9.2	Seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation de l'hydantoïne	141
9.2.1	Simple ionisation	142
9.2.2	Double ionisation	153
9.3	Sections efficaces de fragmentation par impact d'électrons	159
9.3.1	Évolution des rapports de branchement	160
9.3.2	Estimation des sections efficaces de fragmentation par impact d'électrons	160
10	Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions minoritaires du vent solaire	165
10.1	Fragmentation de l'Hyd¹⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire	167
10.1.1	Spectre de masse	167
10.1.2	Durée de vie du cation d'hydantoïne	170
10.2	Fragmentation de l'Hyd²⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire	172
10.2.1	Cartes de corrélation	172
10.2.2	Fragments doublement chargés	174
10.3	Comparaison électrons/ions	178
11	Conclusion et perspectives	181
11.1	Bilan	181
11.1.1	Le dispositif expérimental SWEET	181
11.1.2	Interaction du vent solaire avec l'hydantoïne	182
11.2	Améliorations possibles	184
11.3	Études complémentaires envisagées	185
11.4	Développements expérimentaux envisagés	187
11.4.1	Spectroscopie ZEKE	187
11.4.2	Spectrométrie TOF/VMI pour les électrons émis	188
11.4.3	Production de molécule	188
11.4.4	Nouvelle source de rayonnement	188
	Bibliographie	189

Liste des acronymes

ARIBE	Accélérateur pour la Recherche sur les Ions Basse Energie
CME	émission de masse coronale
COB	classique de la barrière
COLIMACON	COLlisions entre des Ions et des Molécules ou des Agrégats Complexes Neutres
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DM	Deutsch-Märk
DRC	Dynamical Reaction Coordinate
ECR	résonance cyclotron électronique
GANIL	Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
HREELS	spectromètre haute résolution de perte d'énergie des électrons
IR	infrarouge
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
IRSAMC	Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes
I2M	Interaction Ions-Matière
LAR	ligne à retard
LCAR	Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité
MCP	galette de microcanaux
PAH	hydrocarbure aromatique polycyclique
PES	surface d'énergie potentielle
SWEET	Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory
TDC	convertisseur temps-numérique
TOF	temps de vol
TOF-MS	spectromètre de masse par temps de vol
TOF-MS/VMI	spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse
TS	état de transition
UV	ultraviolet
VMI	imageur de vecteur vitesse
ZEKE	Zero kinetic energy
ZPE	énergie de point zéro

*" La science, mon garçon, est faite
d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon
de commettre, car elles mènent peu à
peu à la vérité. "*

— **Jules Verne**
Voyage au centre de la Terre
1864

1 | Introduction

Sommaire

1.1	Molécules dans les milieux astrophysiques	15
1.1.1	Molécules carbonées	15
1.1.2	Molécules astrophysiques d'intérêt biologique	17
1.2	Vent solaire	20
1.2.1	Composition et états de charge	21
1.2.2	Vitesse et énergie des particules du vent solaire	22
1.2.3	Flux	25
1.3	Interactions des molécules avec les composants du vent solaire	26
1.3.1	Mécanismes élémentaires d'interaction	26
1.3.2	Énergie déposée dans la molécule	30
1.3.3	Mécanismes de relaxation	32
1.4	Plan du manuscrit	33

Cette thèse se place dans le contexte général des vents stellaires en interaction avec les molécules présentes dans le milieu circumstellaire. Elle présente le cas particulier de l'interaction de l'hydantoïne $C_3N_2O_2H_4$ avec certains constituants du vent solaire. Cette étude est le fruit de la complémentarité entre :

- des résultats expérimentaux, obtenus d'une part grâce au dispositif SWEET (Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory) mis en place durant cette thèse au sein de l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes (IRSAMC), au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (LCAR) dans l'équipe Interaction Ions-Matière (I2M), à Toulouse, et d'autre part lors d'une campagne de mesure sur le dispositif COLIMACON (COLlisions entre des Ions et des Molécules ou des Agrégats Complexes Neutres) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen,
- des résultats théoriques obtenus grâce au code GAMESS.

Ce chapitre introductif présente les molécules d'intérêt astrophysique et/ou biologique qui seront l'objet d'étude du nouveau dispositif SWEET ainsi que les composants du

vent solaire avec lesquels les molécules présentes dans le milieu circumstellaire sont susceptibles d'interagir. Les mécanismes d'interaction vent solaire/molécule ainsi que les mécanismes de relaxation de la molécule, qui seront caractérisés de façon complète avec le montage SWEET, sont également présentés. Ce chapitre se termine par une présentation du déroulement de ce manuscrit.

1.1 | Molécules dans les milieux astrophysiques

Nous désignons par "molécule d'intérêt astrophysique" des molécules ayant été identifiées ou étant supposées être présentes dans les milieux astrophysiques tels que les nuages de gaz, les nébuleuses ou les éjecta gazeux de comète. L'étude de ces molécules, en interaction avec leur environnement, est importante pour la compréhension de la physico-chimie des milieux interstellaires. Parmi ces molécules, celles constituées de carbone, d'azote et/ou d'oxygène sont qualifiées de "molécules d'intérêt biologique" ou "prébiotiques" car elles pourraient avoir été impliquées dans les premières étapes du développement de la vie sur Terre (et ailleurs ?). Cette section présente un aperçu, illustré sur la Figure 1.1, de la diversité des molécules présentes dans différents milieux interstellaires ou circumstellaires.

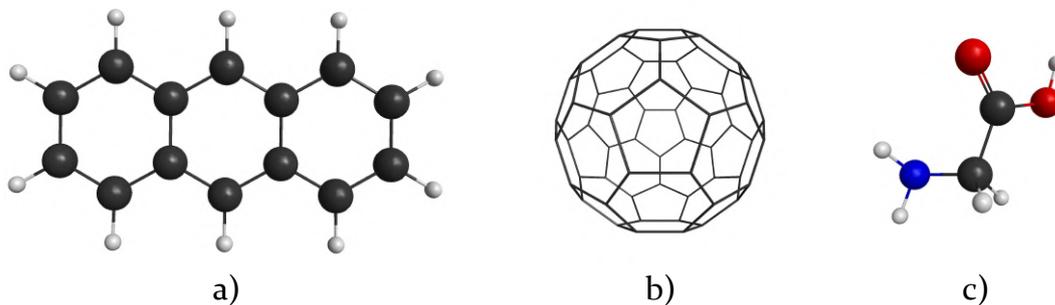


Figure 1.1 | Exemples de molécules d'intérêt astrophysique et/ou biologique. **a)** Molécule d'anthracène (C₁₄H₁₀) de la famille des PAH dont la signature en émission infrarouge est présente dans de nombreux environnements tels que les nébuleuses ou les galaxies. **b)** Molécule de C₆₀ (famille des fullerènes), identifiée dans plusieurs environnements astrophysiques. **c)** Molécule de glycine, le plus petit des acides aminés, détecté dans les résidus et éjectas de plusieurs comètes.

1.1.1 | Molécules carbonées

Au cours des années 1970, l'étude dans le domaine infrarouge (IR) de l'émission de nébuleuses planétaires révèle un riche spectre de bandes dans la zone $3 \rightarrow 15 \mu\text{m}$, dont la source est inconnue. Ces bandes seront nommées "émission infrarouge non identifiée" (UIR pour Unidentified InfraRed). Ces émissions sont observées dans de nombreux environnements soumis à des rayonnements ultraviolets (UV) [TIELENS, 2008 ; ROSENBERG et al., 2014 ; BOERSMA et al., 2008 ; PEETERS et al., 2017] : nébuleuses (telle que la nébuleuse en réflexion NGC 2023), nébuleuses planétaires (nébuleuse du Rectangle Rouge), régions de formation des étoiles (nébuleuse d'Orion), quasars ou encore galaxies (telles que la galaxie du Cigare ou les Nuages de Magellan). Malgré la variété des environnements, les spectres sont très ressemblants. À titre d'exemple, la Figure 1.2 présente le spectre d'émission infrarouge dans la gamme de longueur d'onde $3 \rightarrow 14 \mu\text{m}$ de deux environnements : la nébuleuse planétaire NGC 7027 (Figure 1.2.a.ii) et une région de la nébuleuse diffuse d'Orion (Figure 1.2.b.ii) qui présentent des bandes d'émission très similaires. Les émissions IR de ce type d'environnement sont visibles sur les images

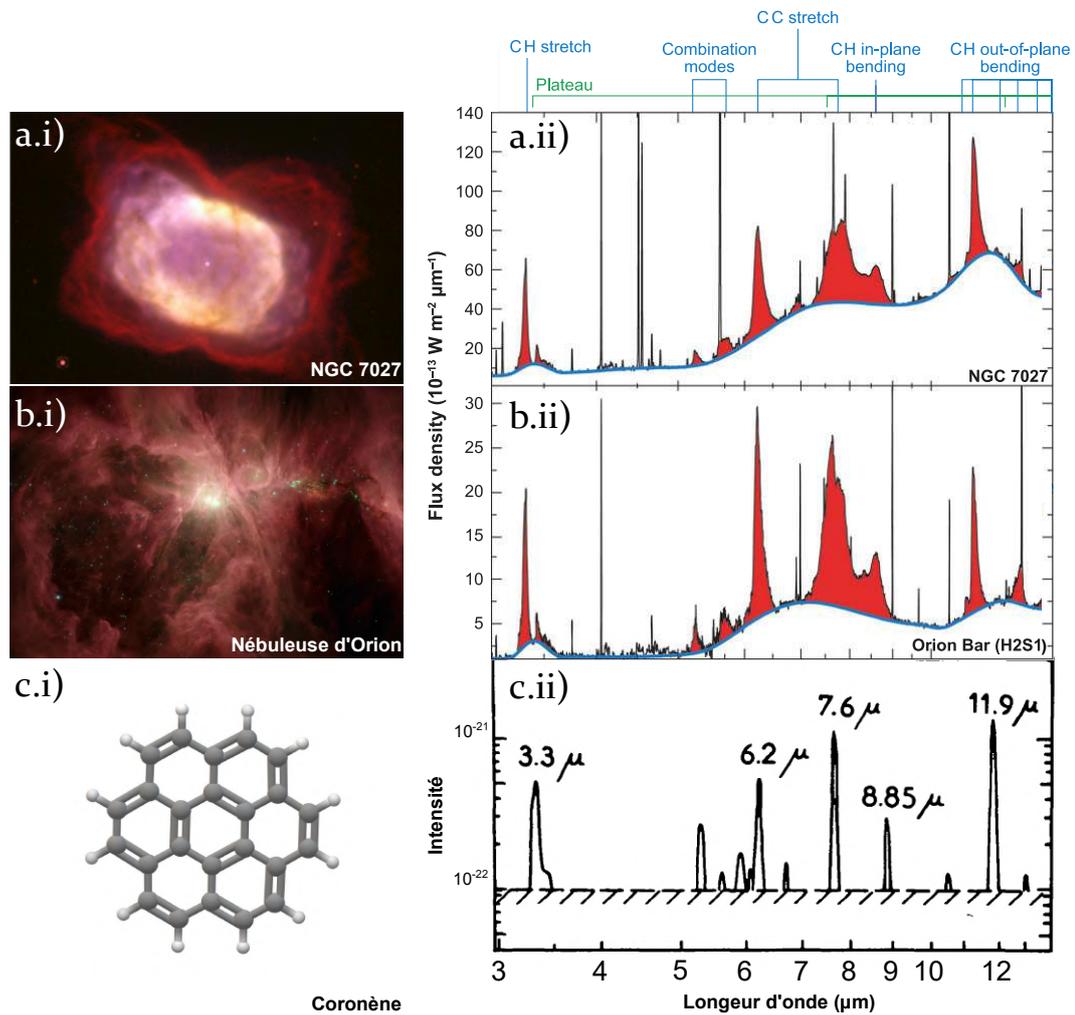


Figure 1.2 | Spectres d'émission IR typiques des milieux astrophysiques comparés au spectre d'émission IR d'un PAH. Les indications au dessus des spectres montrent les gammes de longueur d'onde des vibrations des différents types de liaisons composant les PAH. **a.i)** Image de la nébuleuse planétaire NGC 7027 prise dans le domaine IR par le télescope spatial Hubble [Crédit : William B. Latter (SIRTF Science Center/Caltech) and NASA]. **a.ii)** Spectre d'émission IR ($\lambda : 3 \rightarrow 14 \mu\text{m}$) de la nébuleuse planétaire NGC 7027 [adapté de PEETERS, 2011]. **b.i)** Image de la nébuleuse d'Orion prise dans le domaine IR par le télescope spatial Spitzer. Rouge : $8 \mu\text{m}$, orange : $5,8 \mu\text{m}$, vert : $4,5 \mu\text{m}$, bleu : $3,8 \mu\text{m}$ [Crédit : NASA/JPL-Caltech/Univ. of Toledo]. **b.ii)** Spectre d'émission IR d'une région de la nébuleuse d'Orion [adapté de TIELENS, 2008 et PEETERS et al., 2002]. **c.i)** Géométrie de la molécule de coronène. **c.ii)** Spectre d'émission IR ($\lambda : 3 \rightarrow 14 \mu\text{m}$) de la molécule de coronène chauffée à 600 K [adapté de LEGER et al., 1984].

prises par le télescope spatial Hubble pour la nébuleuse planétaire NGC 7027 (Figure **1.2.a.i**) et le télescope spatial Spitzer pour la nébuleuse d'Orion (Figure **1.2.b.i**). Dans les années 80, LEGER propose les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) (un PAH de petite taille, l'antracène, est représenté en Figure **1.1.a**), comme source pour les émissions IR non identifiées [LEGER et al., 1984] : les PAH présents dans les environnements interstellaires sont vibrationnellement excités par l'absorption d'un photon UV et relaxent dans l'IR. La Figure **1.2.c.ii** permet de comparer le spectre d'émission IR de la molécule de coronène ($C_{24}H_{12}$), dont la géométrie est présentée en Figure **1.2.c.i**, aux spectres d'émission des environnements astrophysiques dans la même gamme de longueur d'onde. Les structures principales (autour de 3,3 μm , 6,2 μm , 7,6 μm , 8,85 μm et 11,9 μm) sont communes aux spectres du PAH et des objets astrophysiques. L'hypothèse des PAH pour expliquer les bandes d'émissions IR est appuyée par le fait que les bandes d'émission correspondent aux fréquences de vibration des liaisons C–C et C–H au sein des cycles aromatiques, comme le montrent les indications au dessus des spectres de la Figure **1.2**. Ces liaisons étant communes à l'ensemble des PAH, aucune identification d'une molécule spécifique n'a été réalisée à ce jour [JOBLIN et al., 2011 ; PEETERS et al., 2017]. Il est probable que la source des bandes IR soit un mélange, dans des proportions variables pour chaque environnement, d'un certain nombre de PAH, de charge et de taille différente [JOBLIN et al., 2008 ; ROSENBERG et al., 2014]. Une molécule carbonée de grande taille, le C_{60} (Figure **1.1.b**), a cependant été identifiée sans ambiguïté au sein de nébuleuses [CAMI et al., 2010 ; SELLGREN et al., 2011].

1.1.2 | Molécules astrophysiques d'intérêt biologique

Les molécules carbonées telles que les PAH ne sont pas les seules à être présentes dans divers environnements du milieu interstellaire. De nombreuses molécules composées de carbone et d'hydrogène mais aussi d'azote, d'oxygène et, en plus faible proportion, de silicium ou d'aluminium ont été détectées dans le milieu interstellaire mais également, plus près des étoiles, dans les milieux circumstellaires [*Molecules in Space*; THADDEUS, 2006]. La Table **1.1** présente une liste non exhaustive illustrant la diversité des molécules identifiées dans les milieux interstellaire et circumstellaires.

Table 1.1 | Exemples de molécules détectées dans les milieux interstellaire et/ou circumstellaires [THADDEUS, 2006], en fonction du nombre d'atomes.

2	H ₂	NO	NaCl	SiN
3	H ₂ O	HNO	SiCN	CO ₂
4	NH ₃	H ₂ CO	HNCS	
5	SiH ₄	CH ₂ NH		
6	NH ₂ CHO			
7	CH ₃ NH ₂			
8	CH ₃ C ₃ N			
9	CH ₃ CH ₂ OH			

En particulier, autour du Soleil, diverses molécules d'intérêt biologique ont été détectées dans les éjectas gazeux de plusieurs comètes. Les travaux de synthèse [BOCKELÉE-

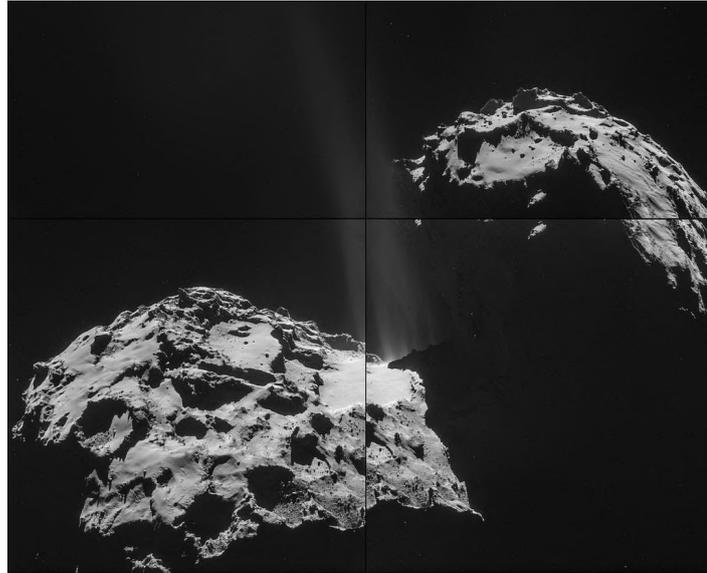


Figure 1.3 | Image de la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko prise le 26 septembre 2014 par la sonde Rosetta de l'agence spatiale européenne. Le jet de matières dégazées est bien visible, au centre de l'image, entre les deux lobes de la comète [Crédit : ESA/Rosetta/NAVCAM].

MORVAN et al., 2004 ; BURTON et al., 2012] sur la composition chimique des éjectas et des échantillons de plusieurs comètes et météorites (telles que Haley, Hale-Bopp, Hyakutabe ou Murchinson) dévoilent la présence d'un grand nombre de petites molécules contenant du carbone, de l'oxygène et de l'azote, mais aussi de plus grosses molécules (plus de 5 atomes de carbone) telles que des acides aminés. Récemment, la sonde Rosetta a survolé la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko et a apporté de précieuses informations sur la composition moléculaire des matières dégazées : la Figure 1.3 est une image de la comète prise par la sonde où les éjectas de matières gazeuses sont bien visibles entre les deux lobes de la comète. Des molécules d'intérêt biologique telles que la méthylamine (C_2H_7N) ou l'éthylamine (CH_5N) ont été identifiées, mais également la glycine ($C_2H_5NO_2$, Figure 1.1.c), le plus petit des acides aminés [ALTWEGG et al., 2016]. L'atterrisseur Philae a également permis une étude des composés organiques à la surface de la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko [GOESMANN et al., 2015] : le spectre de masse enregistré par le détecteur COSAC (Cometary Sampling and Composition), dont un exemple est montré en Figure 1.4, présente les caractéristiques de seize composés d'intérêt biologique. La détection de telles molécules est d'un grand intérêt dans le cadre de l'apparition de la vie sur Terre. En effet, une des théories considérée aujourd'hui est celle de la panspermie et notamment l'apport cométaire, sur la Terre primitive, de molécules plus ou moins évoluées, dites prébiotiques (petits précurseurs composés de carbone, azote et oxygène ou acides aminés plus complexes) [ORÓ, 1961 ; CHYBA et al., 1992]. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les réactions chimiques menant des précurseurs à certaines molécules plus complexes sont susceptibles d'avoir lieu dans les conditions typiques (température et échelle de temps) des milieux astrophysiques [THADDEUS, 2006 ; KAYANUMA et al., 2017].

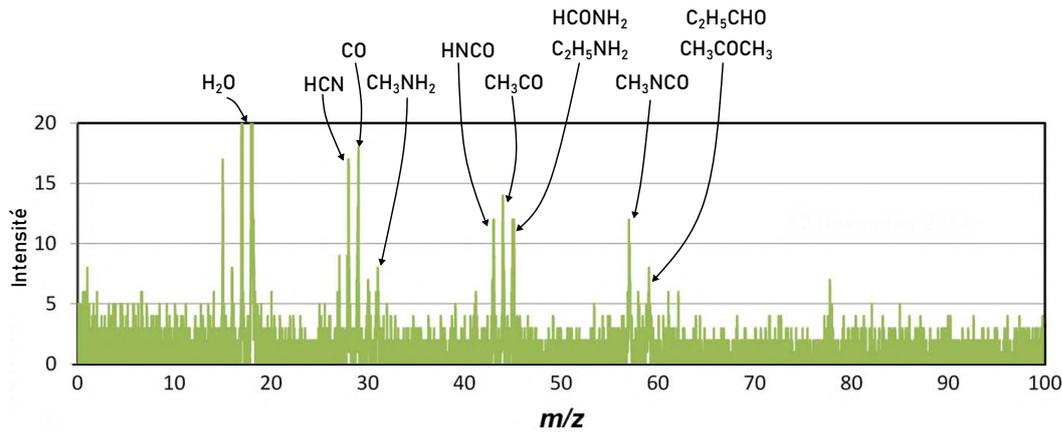


Figure 1.4 | Spectre de masse de la surface de la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko enregistré par le détecteur COSAC de l'atterrisseur Philae le 12 novembre 2014 [adapté de GOESMANN et al., 2015]. Quelques molécules identifiées sont indiquées.

L'étude présentée dans ce manuscrit se concentre plus particulièrement sur la molécule d'hydantoine $C_3N_2O_2H_4$. De part les atomes qui la constituent, l'hydantoine est une bonne candidate pour les processus chimiques primitifs impliqués dans l'apparition de la vie sur Terre. L'intérêt biologique pour cette molécule est renforcé par le fait que l'hydantoine est considérée, *via* son hydrolyse, comme un précurseur de l'acide aminé glycine [COMMEYRAS et al., 2004; KAYANUMA et al., 2017]. L'hydantoine n'a pas été directement détectée dans l'espace (comètes ou nébuleuses) mais a été détectée dans les échantillons des deux météorites Murchinson et Yamato-7191198 [COOPER et al., 1995; SHIMOYAMA et al., 2002] qui présentent également des traces de l'acide aminé glycine. De plus, il existe des indices de la présence de l'hydantoine dans les milieux astrophysiques :

- une étude en laboratoire [DE MARCELLUS et al., 2011] a identifié l'hydantoine dans les résidus de grains de glace contenant initialement des molécules simples (H_2O , COH_4 , NH_3) irradiés par des photons UV. Ces grains de glace simulent les grains de glace interstellaires présents notamment dans les régions de formation des étoiles et des comètes.
- une étude théorique [KAYANUMA et al., 2017] a montré que la formation de l'hydantoine à partir de composés plus élémentaires tels que l'aminoacetonitrile $C_2N_2H_4$ est susceptible d'avoir lieu dans des conditions astrophysiques. Le milieu interstellaire est globalement froid (≈ 10 K dans les nuages moléculaires) mais l'énergie nécessaire à ce type de réaction peut être apportée à la molécule si celle-ci se trouve au sein d'une comète, lors du chauffage que subit la comète au cours de son existence (passage proche d'une étoile par exemple).

Ainsi, il est probable que l'hydantoine soit présente dans l'espace, en particulier dans les éjectas gazeux des comètes.



Figure 1.5 | Image de la nébuleuse planétaire "Boule de neige bleue" (NGC 7662) résultant de la superposition d'une image dans le domaine du visible (en bleu), prise par le télescope spatial Hubble et d'une image dans le domaine des rayons X (en rose), prise par le télescope spatial Chandra. L'émission diffuse dans le domaine des rayons X résulte de l'onde de choc créée par le vent stellaire émis par l'étoile centrale en collision avec la matière éjectée de l'atmosphère [Crédit : X-ray : NASA/CXC/RIT/J.Kastner et al. ; Optical : NASA/STScI].

1.2 | Vent solaire

Le spectre d'émission IR des régions telles que les nébuleuses ou les nuages de gaz présentés précédemment (Figure 1.2) traduit l'interaction des photons UV émis par les étoiles avec les PAH présents dans de tels environnements. Le rayonnement des étoiles n'est cependant pas seulement constitué de photons. En effet, l'astrosphère (région proche d'une étoile) est soumise au vent stellaire, composé de particules chargées éjectées de la couronne des étoiles. Les caractéristiques du vent stellaire (composition, vitesse et flux) dépendent de l'étoile considérée (composition, température, âge et masse). À titre d'exemple, l'image de la nébuleuse de la Boule de neige bleue (diamètre : 50000 au ; 1 au $\approx 150 \times 10^6$ km) prise par le télescope spatial Hubble (dans le visible, en bleu) et par le télescope spatial Chandra (rayons X, en rose), présentée en Figure 1.5, montre l'onde de choc (en rose) entre le vent stellaire émis par l'étoile centrale et les matières éjectées de l'atmosphère.

Dans le cadre de l'étude des molécules d'intérêt biologique au sein du système solaire, nous considérons ici le vent solaire, dont la zone d'influence (héliosphère), limitée par l'héliopause, s'étend sur environ 140 au soit 21 milliards de kilomètres autour du Soleil [FISK et al., 2014]. Les corps sans champ magnétique (comètes, planétoïdes ou lunes) se trouvant dans l'héliosphère, et par conséquent les molécules présentes dans ces environnements, sont soumis au vent solaire. Historiquement, c'est l'observation des aurores boréales [PATON, 1956] puis de la queue des comètes [ALFVÉN, 1957 ; DECA et al., 2017] qui fait naître l'idée d'un "rayonnement corpusculaire" émis par le Soleil.

En effet, les aurores boréales (Figure **1.6.a**) résultent de la désexcitation des atomes des couches externes de l'atmosphère terrestre suite à l'ionisation par des particules du vent solaire piégées par le champ magnétique terrestre et pénétrant dans l'atmosphère au niveau des pôles. Quant aux comètes, telles que Neowise (Figure **1.6.b**) ou Hale-Bopp (Figure **1.6.c**), leur queue de poussière (en blanc sur les Figure **1.6.b** et **c**) est composée de matières dégazées par chauffage lorsque la comète passe près du Soleil. Leur queue ionique (en bleu sur les Figures **1.6.b** et **c**), dirigée à l'opposé du Soleil, est le résultat de l'ionisation par le vent solaire des éjectas gazeux de la comète.

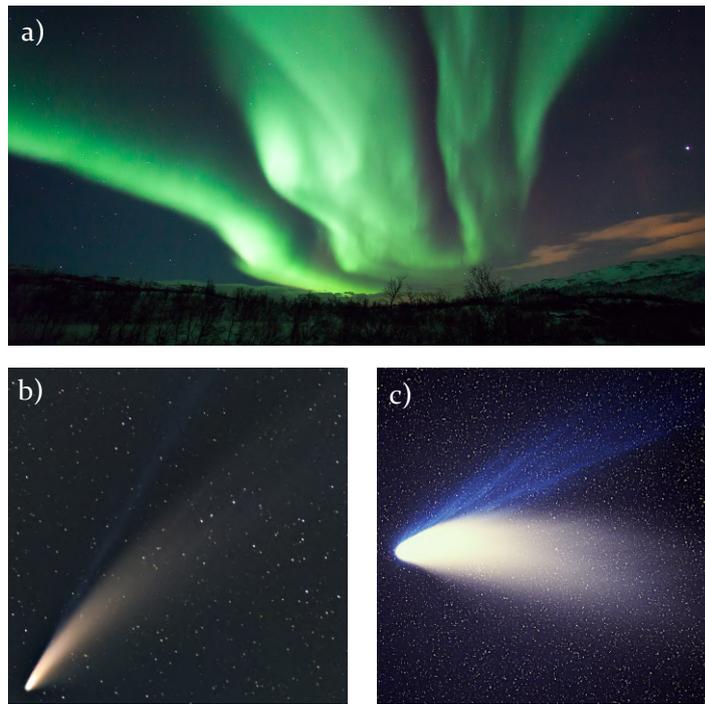


Figure 1.6 | L'observation des aurores boréales et de la queue des comètes a initié la réflexion sur le vent solaire en tant que "rayonnement corpusculaire" émis par le Soleil. **a)** Aurore boréale en Norvège [Crédit : Svein-Magne Tunli]. **b)** Comète Neowise le 14 juillet 2020 [Crédit : J.P Champeaux]. **c)** Comète Hale-Bopp le 4 avril 1997 [Crédit : E. Kolmhofer, H. Raab ; Johannes-Kepler-Observatory, Linz, Autriche].

Le développement des sondes spatiales a permis, par la suite, une étude détaillée du vent solaire, en termes de composition, d'états de charge des ions et de vitesse des particules. Les caractéristiques des particules du vent solaire qui seront reproduites en laboratoire afin de réaliser l'interaction avec des molécules d'intérêt astrophysique sont présentées dans la section suivante.

1.2.1 | Composition et états de charge

Les premières sondes dédiées à l'étude du plasma interplanétaire au sein du système solaire (telles que Mariner 2 [SNYDER et al., 1965] et Pioneer 6 [WOLFE et al., 1966]) ont détecté un flux continu d'ions H^+ (composant ionique majoritaire du vent solaire) et He^{2+} en provenance du Soleil à des vitesses de quelques centaines de kilomètres par

Table 1.2 | Abondances, relativement à l'oxygène, des éléments atomiques du vent solaire (mesurées pendant une période de trois cents jours par le spectromètre SWICS à bord de la sonde Ulysses) [STEIGER et al., 2000] et de la photosphère [GREVESSE et al., 1998].

Élément	Vent solaire	Photosphère
He	95,9	126
C	0,670	0,48
N	0,69	0,123
O	1	1
Ne	0,091	0,178
Mg	0,147	0,0560
Si	0,167	0,0525
S	0,049	0,0316
Fe	0,120	0,0468

seconde. Les éléments plus lourds tels que l'oxygène, le carbone ou l'azote ont quant à eux été détectés par diverses sondes ainsi que lors de l'étude des sols lunaires [BAME et al., 1968; BOCHSLER, 1987]. Les protons étant largement majoritaires dans le vent solaire ($N_{\text{He}}/N_{\text{H}} = 8,5\%$ [GREVESSE et al., 2007]), les ions plus lourds seront par la suite dénommés : "ions minoritaires du vent solaire".

L'analyse des données du spectromètre SWICS (Solar Wind Ion Composition Spectrometer), à bord de la sonde Ulysses, en orbite autour du Soleil pendant plus de dix ans, a permis de préciser la composition du vent solaire ainsi que la distribution des états de charge des ions minoritaires [STEIGER et al., 2000; GLOECKLER et al., 2007]. La Table 1.2 résume les abondances, relativement à l'oxygène, des différents éléments dans le vent solaire ainsi que dans la photosphère. Parmi les ions minoritaires, les éléments He, O et C sont les plus abondants.

La Figure 1.7, présente, pour chaque élément de l'hélium au fer, l'intensité de chaque état de charge dans le vent solaire [STEIGER et al., 2000]. L'hélium est principalement présent sous forme d' He^{2+} , tandis que pour les ions plus lourds des états de charge plus élevés sont observés : les états de charge de l'oxygène vont de $q = +6$ à $q = +8$ avec une forte prédominance de l'ion O^{6+} .

1.2.2 | Vitesse et énergie des particules du vent solaire

L'énergie cinétique des particules du vent solaire est un paramètre clé pour l'étude des collisions avec des molécules. Pour échapper à l'attraction du Soleil, les particules doivent posséder une vitesse supérieure ou égale à la vitesse de libération du Soleil, au point où les particules sont émises. Les valeurs communément admises pour la masse et le rayon du Soleil sont respectivement : $M_{\odot} = 1,9891 \times 10^{30}$ kg et $R_{\odot} = 6,95508 \times 10^8$ m [COX, 2002]. La vitesse de libération de notre étoile est alors donnée par :

$$v_{\text{lib}} = \sqrt{\frac{2GM_{\odot}}{R_{\odot}}} \approx 617 \text{ km/s} \quad (1.1)$$

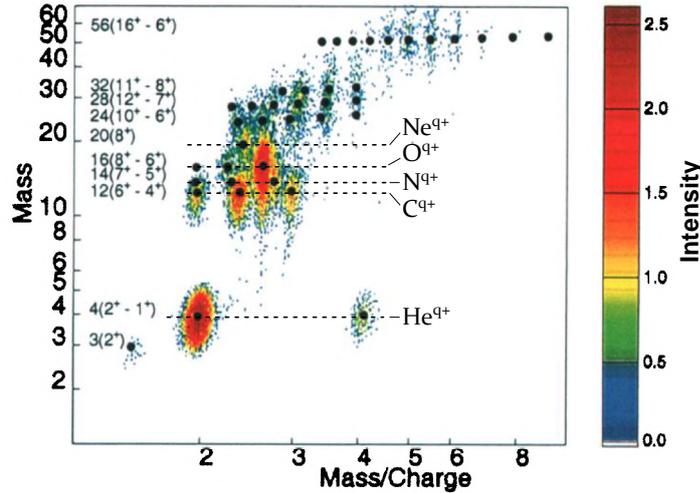


Figure 1.7 | Nombre d'ions détectés sur une période de dix jours par le spectromètre SWICS, en fonction de leur masse et de leur rapport masse sur charge [adapté de STEIGER et al., 2000].

avec $G = 6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{s}^2$ la constante de gravitation universelle.

En première approximation, nous considérons cette vitesse comme la vitesse des ions du vent solaire. La Table **1.3** donne l'énergie cinétique correspondante pour les protons et les ions minoritaires prédominants du vent solaire : He^{2+} et O^{6+} .

Table 1.3 | Énergie cinétique correspondant à la vitesse de libération du Soleil pour les ions du vent solaire.

H^+	2 keV
He^{2+}	8 keV
O^{6+}	30 keV

La température de la couronne solaire, d'où sont issus les électrons et les ions du vent solaire, varie entre 10^4 K à 10^5 K . La vitesse thermique des particules de masse m est alors donnée par :

$$\langle v_{\text{th}}^2 \rangle = \frac{3k_{\text{B}}T}{m} \quad (1.2)$$

De part leur faible masse, la vitesse thermique des électrons est alors de plusieurs milliers de kilomètres par seconde, comme indiqué dans la Table **1.4** qui donne la vitesse et l'énergie cinétique des électrons pour les deux températures extrémales de la couronne solaire. C'est donc cette vitesse thermique, bien supérieure à la vitesse de libération du Soleil, que nous avons pris en compte pour reproduire en laboratoire les électrons du vent solaire.

Les observations directes du vent solaire reportées dans la littérature viennent confirmer et préciser ces considérations théoriques. Dans le cas des ions, la mission Ulysses a observé une anisotropie du vent solaire [MCCOMAS et al., 1998] : la vitesse aux hautes latitudes est proche de 800 km/s tandis que la vitesse aux plus basses latitudes est d'environ 400 km/s . De plus, il existe plusieurs régimes d'émission pour les particules du

Table 1.4 | Vitesse et énergie cinétique des électrons, dues à la température de la couronne solaire.

Température (K)	Vitesse	Énergie cinétique
10^4 K	2100 km/s	13 eV
10^5 K	6800 km/s	130 eV

vent solaire, qui ont été observés par exemple durant la mission Genesis [REISENFELD et al., 2007]. Le vent solaire consiste en un flux composé d'un vent lent (< 450 km/s), représentant 40% des données acquises lors de la mission Genesis, et d'un vent rapide (> 450 km/s), représentant 38% du flux observé. Ce flux régulier est ponctué d'évènements plus violents qui représentent 22% du flux observé, appelés émission de masse coronale (CME), au cours desquels une grande quantité de matière est éjectée. La Figure 1.8 montre un exemple de CME détectée par l'observatoire STEREO de la NASA le 23 juillet 2012. Les CME sont parfois accompagnées d'éruptions solaires au cours desquelles les électrons et les ions sont accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière. Pour ce travail, nous nous concentrons sur le flux régulier, en dehors des évènements d'éjection de masse coronale ou d'éruptions solaires. Dans ce cas, la vitesse de libération du Soleil donne une bonne approximation de la vitesse des ions dans le vent solaire.

Plusieurs études ont également été menées afin de quantifier l'énergie des électrons du vent solaire [FELDMAN et al., 1975 ; MONTGOMERY et al., 1968]. À titre d'exemple, une étude du vent solaire dans la région de Vénus [KNUDSEN et al., 2016] a mesuré une énergie comprise entre 0 eV et 50 eV ainsi que des électrons plus énergétiques autour de 100 eV. Ces énergies correspondent bien à l'énergie thermique déterminée précédemment (Table 1.4).

En résumé, la Table 1.5 récapitule les principaux composants du vent solaire ainsi que l'énergie cinétique utilisée pour les reproduire en laboratoire.

Les électrons et les protons, composants majoritaires du vent solaire, pourront être

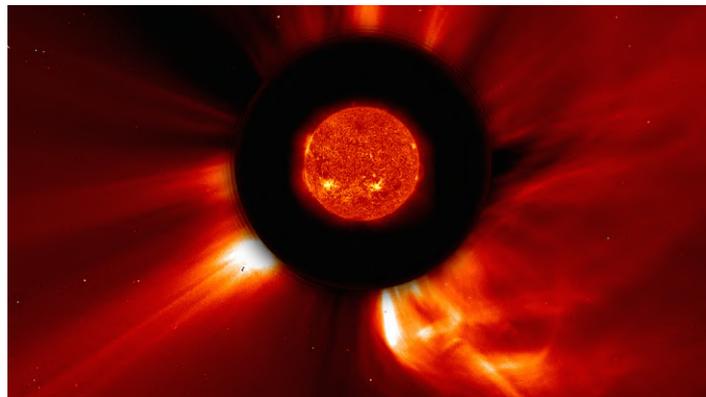
**Figure 1.8** | Image du Soleil prise par l'observatoire STEREO le 23 juillet 2012 montrant une éjection de masse coronale (en bas à droite de l'image) [Credit : NASA/STEREO].

Table 1.5 | Principaux composants du vent solaire et énergies cinétiques utilisées pour les reproduire en laboratoire.

e^-	majoritaire	50 eV \rightarrow 100 eV
H^+	majoritaire	2 keV
He^{2+}	minoritaire	8 keV
O^{6+}	minoritaire	30 keV

simulés expérimentalement grâce au canon à électrons et à la source d'ions du dispositif SWEET mis en place au cours de cette thèse. Les ions minoritaires multi-chargés seront produits par la source d'ions de la plateforme ARIBE (Accélérateur pour la Recherche sur les Ions Basse Energie) du GANIL à Caen.

1.2.3 | Flux

Le flux de protons du vent solaire a été mesuré par la sonde SOHO sur une période de quarante-cinq ans de 1970 à 2015. La variation de flux relevée, présentée en Figure 1.9, montre, à une distance de 1 au (150 millions de kilomètres) du Soleil, un flux moyen de l'ordre de 10^8 particules / cm^2/s , ce qui correspond à une perte de masse de l'ordre de $10^{-14} M_\odot$ par an. À titre de comparaison, le flux de photons VUV-XUV ($E > 10$ eV) émis par le Soleil est estimé par la somme des intensités dans les lignes d'émission de longueur d'onde $\lambda < 124$ nm [HINTEREGGER, 1965] : $\Phi_{XUV} = 3,8 \times 10^{11}$ photons / cm^2/s à 1 au. Le flux de photons VUV-XUV dont l'énergie est suffisante pour ioniser les molécules du milieu circumstellaire est donc environ trois ordres de grandeur supérieur au flux de protons du vent solaire. Le vent solaire n'est cependant pas négligeable et il semble pertinent d'étudier son interaction avec les molécules.

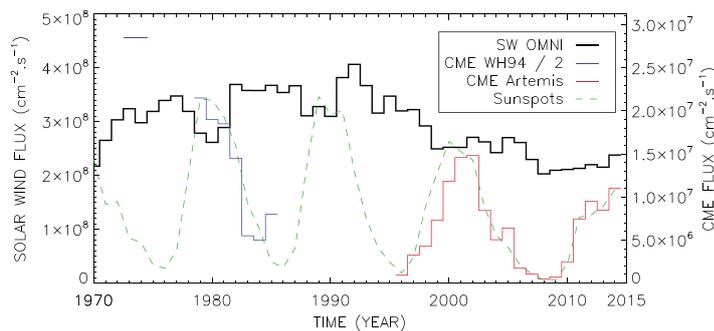


Figure 1.9 | Variation du flux de protons dans le vent solaire (noir) et dans les événements d'éjection de masse coronale (rouge, bleu et vert). Les mesures ont été effectuées par la sonde spatiale SOHO de 1970 à 2015 à 1 au du Soleil [LAMY et al., 2017].

1.3 | Interactions des molécules avec les composants du vent solaire

Les interactions entre les molécules présentes dans les milieux circumstellaires et les particules du vent d'une étoile telle que le Soleil jouent un rôle crucial dans la physico-chimie des milieux considérés, en influant sur leur composition chimique et leur évolution. En particulier, se pose la question du cycle de vie et de la survie des molécules d'intérêt biologique soumises au vent solaire. L'interaction avec le vent solaire peut-elle induire des réactions physico-chimiques intéressantes dans le cadre de l'apparition de la vie sur Terre? Cette section présente les mécanismes élémentaires d'interaction qui peuvent conduire à de telles réactions.

1.3.1 | Mécanismes élémentaires d'interaction

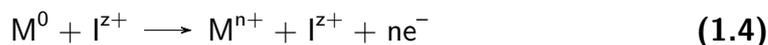
Pour la suite de ce travail, nous considérons l'interaction des particules chargées du vent solaire avec des molécules neutres isolées, ce qui correspond par exemple à l'interaction entre le vent solaire et les éjectas constituant la queue de poussière des comètes.

Interaction molécule/ion du vent solaire Lors de l'interaction entre une molécule neutre M^0 et un ion I^{z+} de charge z , trois processus élémentaires sont en compétition :

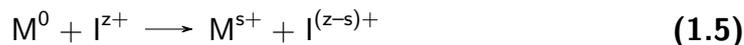
- Excitation électronique et/ou ro-vibrationnelle de la molécule



- Ionisation : émission d'un ou de plusieurs électrons dans le continuum



- Capture électronique : transfert d'un ou de plusieurs électrons de la molécule cible à l'ion projectile



Dans le cas général, l'ensemble de ces mécanismes peut se produire au cours d'une même interaction. L'efficacité de ces processus, qui correspondent à l'interaction entre deux objets quantiques, est classiquement bien décrite par le rapport v_p/v_e entre la vitesse v_p du projectile et la vitesse $v_e \approx 1$ u.a de l'électron sur l'orbitale moléculaire [VERNHET et al., 1996]. Le critère de la vitesse relative des deux particules est pertinent puisqu'il détermine le temps d'interaction entre le projectile et la cible.

La section efficace des différents processus en fonction de la vitesse du projectile est qualitativement illustrée en Figure 1.10. A basse vitesse ($v_p < 1$ u.a), la capture électronique est le processus de formation de cation moléculaire dominant. A haute vitesse ($v_p > 1$ u.a), l'ionisation dans le continuum devient prépondérante. L'excitation a lieu sur toute la plage de vitesse. Dans le contexte qui nous intéresse ici, les ions ont une vitesse $v_p \approx 600$ km/s ≈ 0.3 u.a $< v_e$. Ainsi, lors de la formation d'ions moléculaires, le

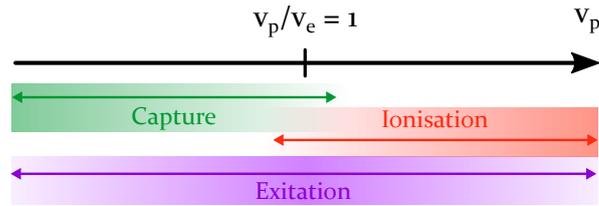


Figure 1.10 | Efficacité des processus élémentaires d'interaction entre un ion et une molécule en fonction de la vitesse de l'ion projectile, d'après [VERNHET et al., 1996].

processus de capture électronique sera prépondérant dans nos expériences, quelle que soit l'état de charge de l'ion.

La capture électronique correspond à un transfert de charge de la molécule cible vers l'ion projectile. Si l'ion projectile est multi-chargé, il peut capturer plusieurs électrons. L'échange de charge entre les molécules présentes sous forme de gaz dans la queue des comètes et les ions multichargés du vent solaire est détectable par l'observation des émissions de rayons X au voisinage des comètes. Ce rayonnement est dû à la désexcitation de l'ion projectile par émission d'un photon X si l'électron est capturé sur une couche externe de l'ion [MULLEN et al., 2017]. Le processus d'ionisation par capture peut être illustré par le modèle classique de la barrière (COB). Toutefois ce modèle possède des limites puisque d'une part c'est une approche classique de l'interaction entre deux objets quantiques et d'autre part les particules sont considérées comme des points, ce qui ne permet pas de prendre en compte la géométrie et l'orientation de la molécule cible. La Figure 1.11 illustre la situation considérée dans le modèle COB :

- la molécule initialement neutre a perdu n électrons,
- le $n^{\text{ième}}$ électron se situe à une distance x de la molécule,
- l'ion projectile, de charge $z - n + 1$ après avoir capturé $n - 1$ électrons, se situe à une distance R de la molécule.

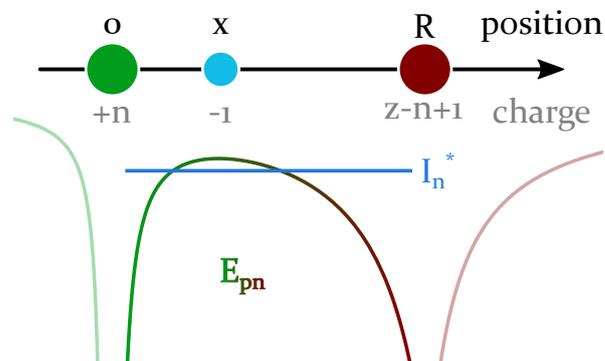


Figure 1.11 | Modèle classique de la barrière (COB) illustrant le transfert d'un électron entre la molécule cible (en vert) et l'ion multichargé projectile (en rouge).

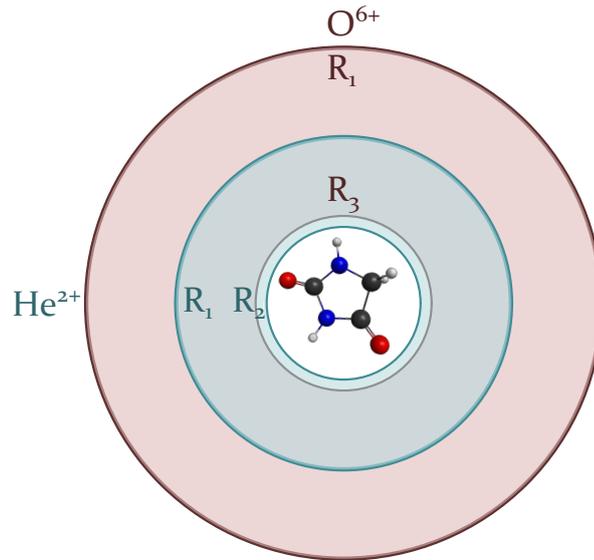


Figure 1.12 | Représentation à l'échelle, à partir du modèle COB, des distances minimales de capture électronique de la molécule d'hydantoine vers les ions projectiles O_6^+ (capture du premier et du troisième électron) et He_2^+ (capture du premier et du second électron). Étant donné que les distances sont calculées pour des charges ponctuelles, les cercles correspondants sont centrés sur le cercle circonscrit à la molécule et les rayons sont tracés par rapport au centre de ce cercle.

Le potentiel vu par l'électron à la position x est alors la somme du potentiel classique de la molécule (charge $+n$ ponctuelle) et du potentiel classique de l'ion (charge $z-n+1$ ponctuelle) :

$$E_{p_n}(x) = q_e \left(\frac{n}{x} + \frac{z-n+1}{R-x} \right) \quad (1.6)$$

L'approche du projectile a pour effet d'abaisser la barrière de potentiel vue par l'électron. L'électron est transféré de la molécule au projectile si la valeur maximale du potentiel $E_{p_n}(x_{\max})$ est inférieure ou égale à la valeur du potentiel d'ionisation de la molécule, décalé par effet Stark (I_n^* , en bleu sur la Figure 1.11) [FOLKMANN et al., 1983; BÁRÁNY et al., 1985], ce qui conduit à l'inégalité suivante :

$$E_{p_n}(x_{\max}) = q_e \left(\frac{n}{x} + \frac{z-n+1}{R-x_{\max}} \right) \leq I_n^* = I_n + \frac{z-n+1}{R} \quad (1.7)$$

Pour chaque degré d'ionisation n il existe alors une distance minimale $R_{n_{\min}}$ nécessaire entre le projectile et la cible pour que l'électron puisse passer de la molécule à l'ion par capture électronique [BÁRÁNY et al., 1985] :

$$R_{n_{\min}} = \frac{2 \left(\sqrt{z-n+1} \sqrt{n} \right) + n}{I_n} \quad (1.8)$$

À titre d'exemple la Figure 1.12 présente, à l'échelle de la molécule d'hydantoine, les distances minimales de capture du premier et du troisième électron pour l'ion projectile O_6^+ (en rouge) et les distances minimales de capture du premier et du second électron

Table 1.6 | Distance minimale de capture du $n^{\text{ième}}$ électron de la molécule d'hydantoine vers les ions projectile H^+ , He^{2+} et O^{6+} , en unité atomique, dans le cadre du modèle classique de la barrière.

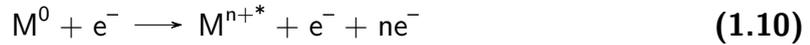
n	H^+		He^{2+}		O^{6+}	
	$R_{n_{\min}}(a_0)$	$\sigma_n(a_0^2)$	$R_{n_{\min}}$	σ_n	$R_{n_{\min}}$	σ_n
1	8,2	211,2	10,4	267,4	16,1	597,9
2			4,8	72,8	8,3	121,4
3					5,5	54,3
4					3,6	19,5
5					2,6	11,1
6					1,8	10,1

dans le cas de l'ion He^{2+} (en bleu). Les distances minimales de capture calculées dans le cas de la molécule d'hydantoine pour ces deux projectiles ainsi que pour l'ion H^+ majoritaire du vent solaire sont présentées dans la Table 1.6 : plus la charge initiale de l'ion projectile est importante, plus la capture peut se faire à grande distance. Le rayon de capture minimal conduit à une section efficace géométrique σ_n pour la capture du $n^{\text{ième}}$ électron, donnée par [BÁRÁNY et al., 1985] :

$$\sigma_n = \pi(R_n^2 - R_{n+1}^2) \quad (1.9)$$

Les sections efficaces de capture de l'hydantoine sont données dans la Table 1.6 pour les ions H^+ , He^{2+} et O^{6+} . Le rapport $\sigma_n / \sum_n \sigma_n$ donne une estimation de la probabilité de capture de n électrons. Le modèle prédit 78,6% de simple capture et 21,4% de double capture dans le cas de l' He^{2+} et 73,4% de simple capture et 14,9% de double capture dans le cas de l' O^{6+} , par rapport à l'ensemble des événements d'ionisation. La triple capture n'est pas autorisée pour l'ion He^{2+} et est minoritaire (6,5% des ionisations) pour O^{6+} . Dans le cas de l'ion O^{6+} , la capture de plus de trois électrons est possible mais représente moins de 5% de l'ensemble des événements. Compte tenu du caractère classique de ce modèle, ces valeurs sont seulement indicatives.

Interaction molécule/électron Dans le cas des électrons, le principal processus d'interaction est le dépôt d'énergie et l'ionisation par émission d'un électron dans le continuum. La réaction peut alors s'écrire :



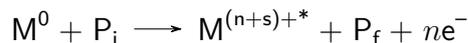
L'ionisation se fait par dépôt d'énergie et la quantité d'énergie déposée est le paramètre clé qui détermine l'état de la molécule à la suite de l'interaction :

- si l'énergie déposée est inférieure au seuil d'ionisation de la molécule, un état excité de la molécule neutre est atteint, qui peut être sondé expérimentalement par spectroscopie de perte d'énergie de l'électron incident (Section 5.3.4),
- si l'énergie déposée est supérieure ou égale à l'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation de la molécule, n électrons sont arrachés et émis dans le continuum,

- si l'énergie déposée est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule, le nuage électronique est excité avec l'énergie excédentaire.

L'énergie d'ionisation des molécules carbonées de type PAH est de l'ordre de 6 à 10 eV [LIFSCHITZ et al., 1967; DOUGHERTY et al., 1976] et les potentiels d'ionisation des molécules biologiques sont compris entre 7 et 11 eV [KURODA, 1964; GALLEGOS, 2002]. L'énergie des électrons du vent solaire, de l'ordre de 50 eV à 100 eV, est donc largement suffisante pour induire l'ionisation de ces molécules.

Notation Pour des raisons pratiques, je définis une notation générique du processus d'ionisation/excitation, qui englobe l'interaction avec les ions et l'interaction avec les électrons :



où n est le nombre d'électrons émis dans le continuum ($n = 0$ si l'ionisation se fait exclusivement par capture), s est le nombre d'électrons capturés sur le projectile ($s = 0$ si le projectile est un électron), P_i et P_f sont respectivement le projectile avant et après l'interaction (après l'interaction, le projectile a perdu de l'énergie et dans le cas des ions il peut également être excité ou avoir capturé un électron). Dans le cas général, la charge de la molécule après l'interaction sera notée q .

1.3.2 | Énergie déposée dans la molécule

L'état d'énergie interne de la molécule à la suite de l'interaction avec le projectile est un paramètre clé qui influence la relaxation de la molécule. L'énergie transmise par le projectile à la molécule dépend de la nature (ion ou électron) du projectile ainsi que de sa vitesse, mais également du paramètre d'impact de l'interaction et de l'orientation de la molécule par rapport à la direction d'incidence du projectile, deux grandeurs qui ne sont pas contrôlées dans notre dispositif expérimental. Dans le cas d'une simple ionisation de la molécule, l'énergie E_{perdue} perdue par le projectile est distribuée entre l'énergie d'ionisation EI , l'énergie E_{ke^-} de l'électron éventuellement émis et l'énergie E_{dep} déposée dans la molécule (excitation). L'énergie déposée est donc donnée par :

$$E_{\text{dep}} = E_{\text{perdue}} - E_{ke^-} - EI \quad (1.11)$$

Interaction molécule/électron Si l'on considère une collision à deux corps entre un électron projectile et un électron de la molécule cible, le projectile et la cible étant de même masse, l'électron projectile est capable de transférer la totalité de son énergie cinétique à un électron de la molécule cible. Compte tenu de leur masse, les électrons déposent donc efficacement de l'énergie dans la molécule. Ainsi, les électrons du vent solaire de 100 eV sont susceptibles de déposer entre 0 eV et 100 eV dans la molécule. Le spectromètre d'électrons haute résolution de notre dispositif permet d'accéder à une plage d'énergie autour d'une énergie centrale choisie et également de réaliser la mesure de l'énergie des électrons à différents angles par rapport à l'axe du faisceau incident. Il est donc possible de mesurer à la fois (i) l'énergie de l'électron émis et (ii) l'énergie de l'électron diffusé ayant perdu de l'énergie et donc de déterminer l'énergie d'excitation de la molécule. La détection de l'ion moléculaire formé, en coïncidence

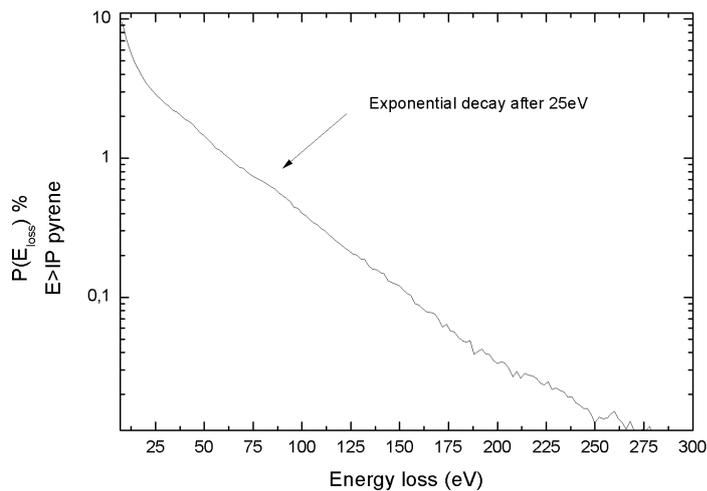


Figure 1.13 | Simulation de la distribution d'énergie perdue par un proton de 100 keV dans la molécule de pyrène, lorsque cette énergie est supérieure au seuil d'ionisation de la molécule [SIMON et al., 2018].

avec les électrons, permet de s'assurer que l'électron détecté est bien responsable de l'ionisation de la molécule. Une des difficultés consiste à détecter simultanément, pour un évènement de collision donné, les deux électrons impliqués.

Interaction molécule/ion L'interaction avec les ions, qui se fait par capture et/ou par ionisation dans le continuum, est plus riche que l'interaction avec les électrons. L'énergie déposée dépend du paramètre d'impact et donc de la charge de l'ion projectile. À petit paramètre d'impact (faible charge du projectile), la probabilité de déposer de l'énergie est plus importante. À grand paramètre d'impact, l'excitation de la cible peut se faire par la capture d'un électron à partir d'une couche interne de la molécule. Une façon d'évaluer l'énergie déposée dans la molécule consiste à simuler l'énergie perdue par le projectile, en supposant un transfert efficace de l'excitation électronique vers les modes de vibration et de rotation de la molécule [SIMON et al., 2018]. À titre d'exemple, la Figure 1.13 montre le résultat d'une simulation de la distribution de l'énergie perdue par un proton de 100 keV lors de l'interaction avec une molécule de pyrène, lorsque cette énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule [SIMON et al., 2018]. Cette simulation est réalisée par une approche Monte-Carlo à multi-paramètres d'impact. Deux résultats ressortent de cet exemple :

- Les ions sont susceptibles de déposer une énergie supérieure à l'énergie de première ionisation de la molécule, ce qui conduit à l'excitation de cette dernière.
- Les ions déposent dans la molécule une très petite fraction de leur énergie cinétique initiale. En effet, le projectile a une probabilité de 3% de perdre une énergie $E_{\text{perdue}} = 25 \text{ eV}$ (soit 0,025% de son énergie cinétique initiale). Cette probabilité diminue exponentiellement pour $E_{\text{perdue}} > 25 \text{ eV}$. La mesure de la perte d'énergie est alors limitée par la résolution du spectromètre (observer une perte d'énergie de 15 eV par un projectile d'énergie $E = 2 \text{ keV}$ nécessite une résolution $\Delta E/E = 0,0075$), ce qui rend la mesure difficile.

Les électrons et les ions du vent solaire sont donc capables d'ioniser (voire de multi-ioniser) la molécule mais également de l'exciter par dépôt d'énergie. Comparés à l'interaction avec les photons, l'ionisation/excitation par les électrons et les ions ne suit pas de règles de sélections. De plus, pour exciter un atome ou une molécule, l'énergie du photon doit correspondre à la différence d'énergie entre les deux états électroniques impliqués. Les électrons et les ions peuvent quant à eux déposer seulement une partie de leur énergie dans la molécule. Ainsi, même si le flux de vent solaire est moins important que le flux de photons, l'efficacité de l'interaction du vent solaire avec les molécules est augmenté par la non sélectivité du dépôt d'énergie. La relaxation de la molécule qui découle de cette interaction est l'objet de la section suivante.

1.3.3 | Mécanismes de relaxation

Cette section présente les mécanismes de relaxation de l'énergie interne de la molécule suite à l'interaction avec un électron ou un ion du vent solaire, et en particulier les processus de relaxation qui seront étudiés grâce au dispositif SWEET. Aux temps courts, la relaxation de la molécule peut se faire de façon radiative, par fluorescence (ce mode de relaxation n'est pas détectable avec le dispositif expérimental SWEET) et/ou de façon non radiative, par auto-ionisation et émission d'un électron Auger (les électrons Auger sont mesurables par le spectromètre d'électrons haute résolution du dispositif expérimental). Pour l'étude présentée dans ce manuscrit, nous avons considéré la relaxation par fragmentation de la molécule qui a lieu un temps relativement long après l'excitation. En effet, en prenant le diamètre classique de la molécule d'hydantoïne (0,49 nm), le temps d'interaction est de l'ordre de la femtoseconde pour des ions à la vitesse typique du vent solaire ($\approx 0,3$ u.a) et de l'ordre de la centaine d'attosecondes dans le cas d'électrons d'une énergie de 100 eV. Ces temps caractéristiques sont bien inférieurs à la période de vibration d'une liaison X–H qui est de l'ordre de la dizaine de femtosecondes. Ainsi, il est pertinent de découpler temporellement l'excitation/ionisation et la relaxation par fragmentation de la molécule. La relaxation par fragmentation de la molécule cible suite à l'interaction avec un projectile P (électron ou ion) s'écrit :



L'ion moléculaire M^{q+*} formé si la molécule résiste à l'excitation/ionisation ou les fragments ioniques $\{A_i^{qi+}\}$ formés si la molécule relaxe par fragmentation sont détectables expérimentalement par spectrométrie de masse par temps de vol. Les fragments neutres éventuellement $\{B_j^0\}$ formés ne sont pas détectables avec notre dispositif expérimental mais certaines informations (masse et vitesse) peuvent tout de même être déduites grâce aux lois de conservation. Dans le cas d'une dissociation avec émission d'un fragment neutre suivant une ionisation multiple, nous pourrions déduire la chronologie de la dissociation, qui a lieu soit par émission initiale du fragment neutre soit par séparation de charge initiale. La fragmentation de la molécule peut être causée par deux processus différents :

Fragmentation due à la charge : Si un ion moléculaire multichargé est formé par capture électronique multiple ou ionisation multiple, la molécule se dissocie en petits fragments sous l'impulsion de la répulsion coulombienne entre les charges.

Les fragments chargés emportent de l'énergie cinétique, tout en conservant la quantité de mouvement totale du système.

Fragmentation due à l'énergie interne de la molécule : Lors d'une excitation électronique de la molécule, l'énergie est transmise rapidement de façon efficace vers les degrés de vibration et de rotation de la molécule [SIMON et al., 2018], ce qui peut amener à sa fragmentation de la molécule par rupture de certaines liaisons. Si l'énergie interne est supérieure à l'énergie nécessaire à la dissociation, l'énergie en excès est répartie entre les fragments, sous forme d'énergie cinétique ou de vibration.

La fragmentation dépend donc de la nature et de la charge du projectile, *via* l'énergie déposée et le degré d'ionisation atteint, mais également de la molécule elle-même, de sa résistance à la charge et des énergies de dissociation. La fragmentation est soit spontanée soit retardée si un état excité métastable est formé. Les fragmentations retardées sont détectables expérimentalement par spectrométrie de masse par temps de vol et permettent de déduire le temps de vie de l'état métastable. Pour caractériser la fragmentation de la molécule, nous aurons expérimentalement accès à des grandeurs quantitatives telles que : la masse des ions formés grâce à la spectrométrie de masse par temps de vol, leur énergie cinétique grâce à l'imagerie de vecteur vitesse, les seuils énergétiques d'apparition des différentes voies de fragmentation par ionisation par impact d'électron. En complément de l'étude expérimentale, la fragmentation de la molécule cible est également étudiée sous un angle théorique, par une approche de chimie quantique permettant notamment de déterminer les géométries et les énergies des systèmes moléculaires ainsi que les barrières d'activation des voies de fragmentation.

1.4 | Plan du manuscrit

Ce manuscrit expose les développements expérimentaux réalisés et les résultats obtenus durant mes trois années de doctorat au sein de l'équipe I2M du LCAR, à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Il est divisé en deux parties :

- La première partie est dédiée à la présentation des méthodes expérimentales et théoriques utilisées. Le dispositif SWEET, qui a été mis en place durant cette thèse, est présenté dans un premier temps. Le but de ce projet est de construire un dispositif compact permettant une étude complète de la relaxation par fragmentation de molécules d'intérêt astrophysique suite à l'interaction avec les composants majoritaires du vent solaire (électrons et protons). Le Chapitre 2 apporte une vision globale du montage expérimental avant de présenter la production des faisceaux de molécules cibles d'une part et d'électrons et d'ions projectiles pulsés d'autre part (Chapitre 3), ainsi que les caractéristiques des deux types de spectroscopie permettant de caractériser la dissociation de la molécule : la spectroscopie de masse par temps de vol et imagerie de vecteur vitesse et la spectroscopie d'électrons haute résolution (Chapitre 4). Le Chapitre 5 est consacré à la méthode de mise en forme des données d'intérêt à partir des données de sortie du dispositif. Les premiers tests, réalisés sur des systèmes connus, sont également présentés. Ces tests ont permis de valider le bon fonctionnement du dispositif

et permettent également de présenter le type de résultats fourni par notre dispositif. Le montage SWEET étant dédié à la caractérisation de l'interaction des composants majoritaires du vent solaire avec les molécules d'intérêt biologique, nous avons eu l'opportunité, pour compléter notre étude, de mener une campagne de mesures au GANIL, sur le dispositif COLIMACON, en prenant pour projectiles deux ions minoritaires du vent solaire. Le Chapitre 6 est donc consacré à une brève présentation du dispositif COLIMACON. Enfin, le Chapitre 7 expose les éléments théoriques de chimie quantiques utilisés pour compléter l'interprétation des données expérimentales.

- La seconde partie du manuscrit est dédiée à la présentation des résultats obtenus dans le cadre de l'interaction de la molécule d'hydantoïne avec des composants du vent solaire (électrons et ions minoritaires). Le Chapitre 8 expose les résultats théoriques sur la géométrie et l'énergie de la molécule d'hydantoïne dans ses différents états de charge susceptibles d'être atteints suite à l'interaction avec les projectiles chargés. Le Chapitre 9 présente les tout premiers résultats obtenus grâce au dispositif SWEET : la caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec des électrons, composants majoritaires du vent solaire, ainsi que la mesure, suite à l'ionisation par impact d'électron, des seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation du cation et du dication. Afin de poursuivre l'étude de l'interaction du vent solaire avec l'hydantoïne, une campagne de mesures portant sur l'interaction de l'hydantoïne avec deux ions minoritaires du vent solaire : He^{2+} et O^{2+} a été menée au GANIL à Caen. Les résultats de cette étude sont présentés en Chapitre 10.

Pour clore ce manuscrit, le Chapitre 11 rappelle les points marquants des avancées expérimentales réalisées au cours de cette thèse ainsi que des résultats nouveaux obtenus dans le cadre de l'interaction spécifique hydantoïne/vent solaire. Ce chapitre présente également les évolutions possibles du dispositif SWEET, dans l'objectif de compléter et d'élargir cette étude.

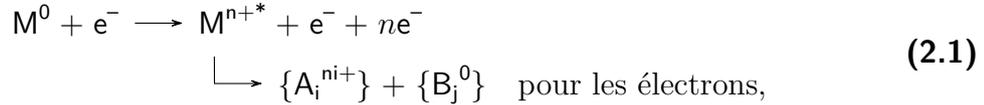


Dispositif expérimental et approche théorique

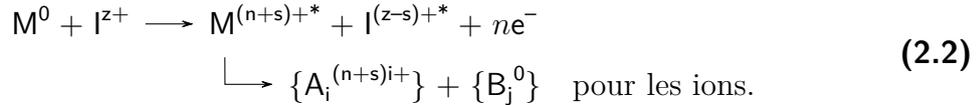
2	Dispositif SWEET : présentation générale	37
3	Sources du dispositif SWEET	43
3.1	Source de molécules	44
3.2	Source d'électrons	47
3.3	Source d'ions	52
4	Systèmes de mesures du dispositif SWEET	59
4.1	Spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse	60
4.2	Spectromètre d'électrons haute résolution	69
4.3	Chaîne électronique : pulsation, pré-traitement des signaux et acquisition	72
5	Traitement et analyse des données - Tests de fonctionnement	79
5.1	Signaux de sortie d'une ligne à retard	80
5.2	TOF-MS/VMI	80
5.3	HREELS	93
6	Dispositif expérimental COLIMACON	101
7	Approche par la chimie théorique	105
7.1	Méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail	106
7.2	Application aux situations expérimentales	107

2 | Dispositif SWEET : présentation générale

Ce chapitre donne une vision globale du dispositif expérimental SWEET (Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory) développé dans le but d'étudier l'interaction entre une molécule neutre M^0 et un projectile P (électron ou ion), qui peut conduire, comme présenté en Section 1.3.3 à (i) l'ionisation, (ii) l'excitation et (iii) la relaxation par fragmentation de la molécule selon :



et



Avant mon arrivée, l'équipe avait déjà développé ou acquis l'ensemble des éléments du dispositif (sources et appareils de mesure, présentés brièvement ici et dont une description détaillée est donnée dans les chapitres suivants). Ces éléments n'étaient cependant pas assemblés dans la chambre de collision ni testés ou calibrés. Le dispositif fonctionnel auquel nous sommes parvenus durant ma thèse est donc décrit pour la première fois dans ce manuscrit.

Le dispositif expérimental SWEET consiste en un montage de faisceaux croisés pour la réalisation et l'analyse la plus complète possible de collisions uniques entre une molécule cible isolée et un projectile chargé. Les projectiles, d'énergie contrôlée, sont soit des électrons soit des ions monochargés. Dans le cadre des études réalisées sur l'interaction de molécules prébiotiques avec le vent solaire, les ions monochargés utilisés seront des protons H^+ . Le dispositif, dont la photographie est présentée en Figure 2.1 et schématisé en Figure 2.2, se décompose en deux parties :

La chambre de collision : elle désigne l'enceinte dans laquelle le faisceau d'ions ou d'électrons intercepte le jet de molécules.

La chambre de collision est maintenue sous vide par un système de pompage qui permet d'atteindre un vide secondaire (typiquement 10^{-8} Torr).

La molécule cible M^0 peut, suivant sa nature, se présenter sous deux formes (Section 3.1) : soit sous forme de poudre sublimée par chauffage dans un (1c), soit sous forme de gaz introduit par une vanne d'entrée prolongée par un tombac (2c).

Un canon à électrons (3c) permet la production d'un faisceau projectile ($P = e^-$) pulsé d'énergie contrôlée, comprise entre quelques eV et 2 keV. Le fonctionnement du canon est détaillé dans la Section 3.2.

La chambre de collision héberge également les appareils de mesure : un spectromètre de masse par temps de vol couplé à un imageur de vecteur vitesse (5c) (Section 4.1) et un spectromètre d'électrons (6c) (Section 4.2). Ces deux appareils ont été développés au laboratoire. Les ions M^{q+*} et $\{A_i^{qi+}\}$ produits lors de l'interaction sont extraits et accélérés dans le spectromètre de masse par temps de vol puis traversent la zone de vol libre en un temps t appelé TOF. Par la mesure du temps de vol et de la position d'impact sur le détecteur nous accédons au rapport masse sur charge m/q des ions produits et à leur vecteur vitesse initial. Les électrons émis lors de l'interaction (ne^-) ainsi que les électrons projectiles diffusés après l'interaction avec la molécule ($P^* = e^-$) sont analysés en énergie via leur position d'impact sur le détecteur du spectromètre plan. Grâce à la pulsation et à la synchronisation temporelle des signaux de commande (Section 4.3) ainsi que les conditions de densité des faisceaux, nous nous plaçons dans un régime de collisions uniques avec des mesures réalisées en coïncidence pour chaque événement de collision.

Les particules projectiles P et produits (M^{q+*} , $\{A_i^{qi+}\}$ et ne^-) du dispositif SWEET sont des particules chargées, légères et de faibles vitesses. Ces particules sont donc sensibles aux champs électromagnétiques extérieurs tel que le champ magnétique terrestre ($B_{\text{Terre}} \approx 50 \mu\text{T}$). Comme l'ensemble des mesures réalisées est basé sur la trajectoire des particules détectées, il est nécessaire de protéger le dispositif expérimental du champ magnétique extérieur. Pour cela, les parois de la chambre de collision sont tapissées de mu-metal. Ce blindage passif est complété par deux bobines disposées en configuration Helmholtz de part et d'autre de la chambre de collision qui annulent le champ magnétique terrestre selon l'axe du trou de pompage qui n'est pas protégé par le mu-metal.

La ligne d'ions : décrite en détail dans la Section 3.3, elle permet de produire et guider le faisceau d'ions vers la chambre de collision. Le faisceau d'ions (20 eV à 20 keV) est créé par une source à résonance cyclotron électronique (ECR) (1i) et mis en forme par une série de lentilles de Einzel (2i) et (4i), de déviateurs (5i) et de diaphragmes. Un filtre de Wien (3i) permet de sélectionner les ions en fonction de leur rapport masse sur charge afin de séparer les espèces ioniques. Un système de déviateurs (6i) joue le rôle de pulsateurs pour le faisceau d'ions avant son entrée dans la zone de collision. La ligne d'ions est couplée à la chambre de collision via deux diaphragmes de 2 mm de diamètre.

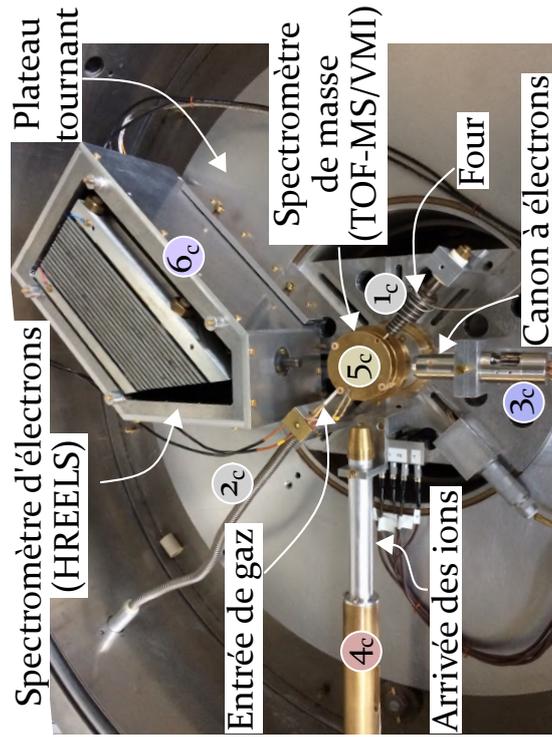
Un pompage différentiel est mis en place entre la source (pression de fonctionnement : 10^{-4} Torr) et la ligne de transport (10^{-8} Torr). Le pompage de la ligne de transport est assuré par deux pompes (7i) et (8i) de 500 L/s. Les diaphragmes situés à l'entrée de la chambre de collision permettent également un pompage différentiel entre la ligne d'ions et la chambre de collision.

Les signaux résultant de la détection des ions moléculaires M^{q+*} et $\{A_i^{qi+}\}$ produits et des électrons émis ou diffusés sont détectés par une électronique rapide qui permet

d'effectuer l'ensemble des mesures en coïncidence pour chaque collision.

Dans la suite de cette partie, chaque élément du dispositif est présenté en détail. Les sources du dispositif SWEET (source de molécules cibles et sources d'électrons et d'ions projectiles pulsés) sont présentées dans un premier temps. Les deux appareils de mesure (spectromètre de masse par temps de vol et spectromètre d'électrons) sont décrits ensuite, ainsi que la chaîne électronique qui permet la synchronisation des signaux de commande et d'acquisition. Pour illustrer le fonctionnement des appareils de mesure et décrire la façon dont les données d'intérêt sont extraites des grandeurs mesurées, deux expériences sont présentées qui ont constitué les premiers tests pour le spectromètre de masse par temps de vol et le spectromètre d'électrons respectivement : la fragmentation du CO_2 par impact d'électrons et la perte d'énergie des électrons dans l'hélium.

Chambre de collision



Ligne d'ions

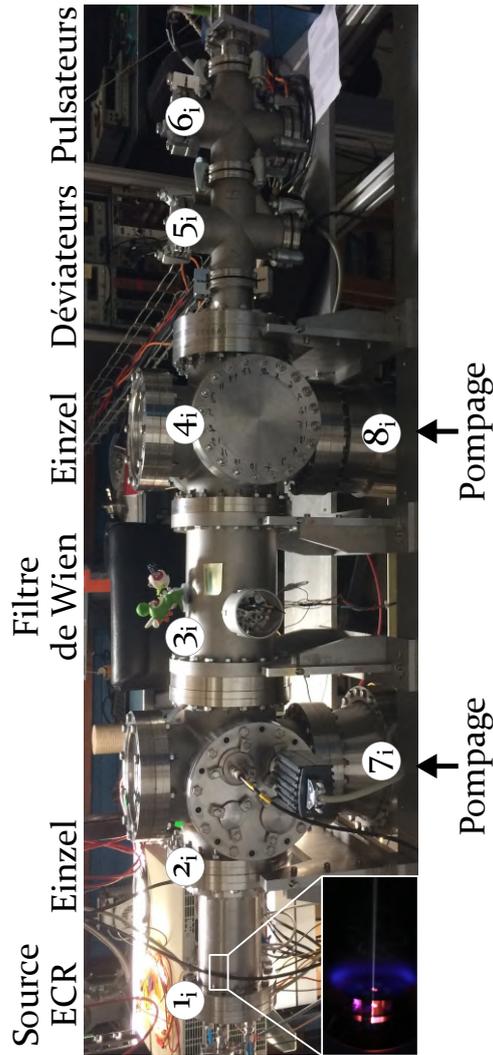


Figure 2.1 | Photographie du dispositif expérimental SWEET : ligne d'ions et chambre de collisions.

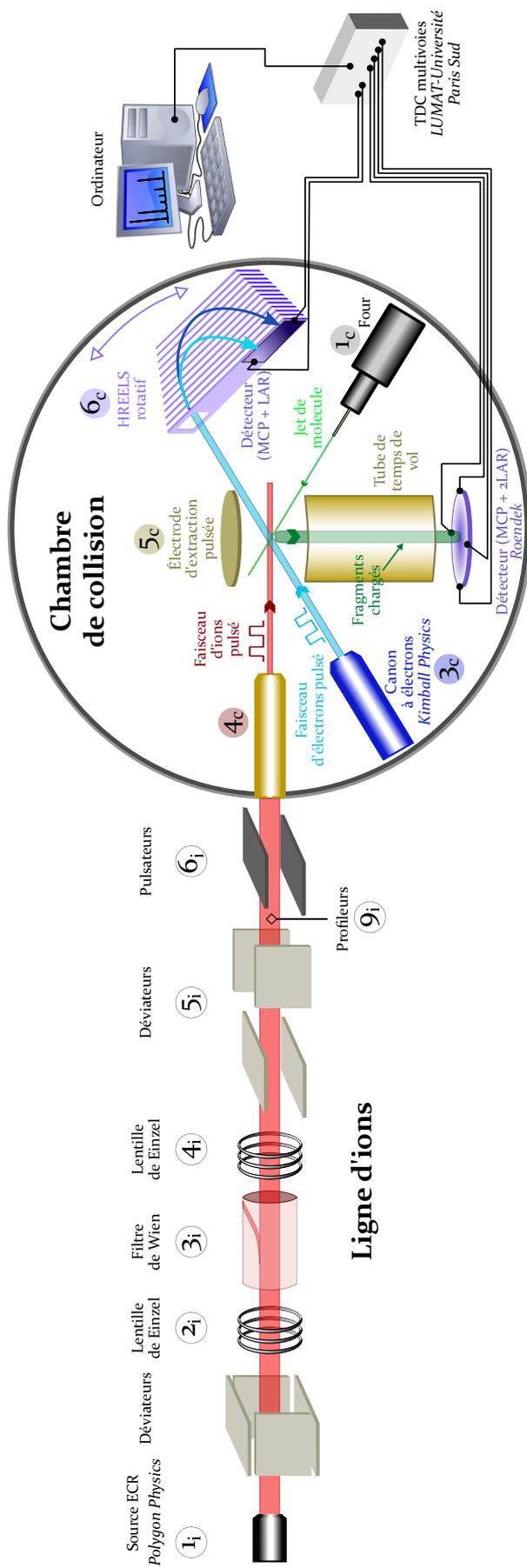


Figure 2.2 | Schéma du dispositif expérimental SWEET : ligne d'ions et chambre de collision.

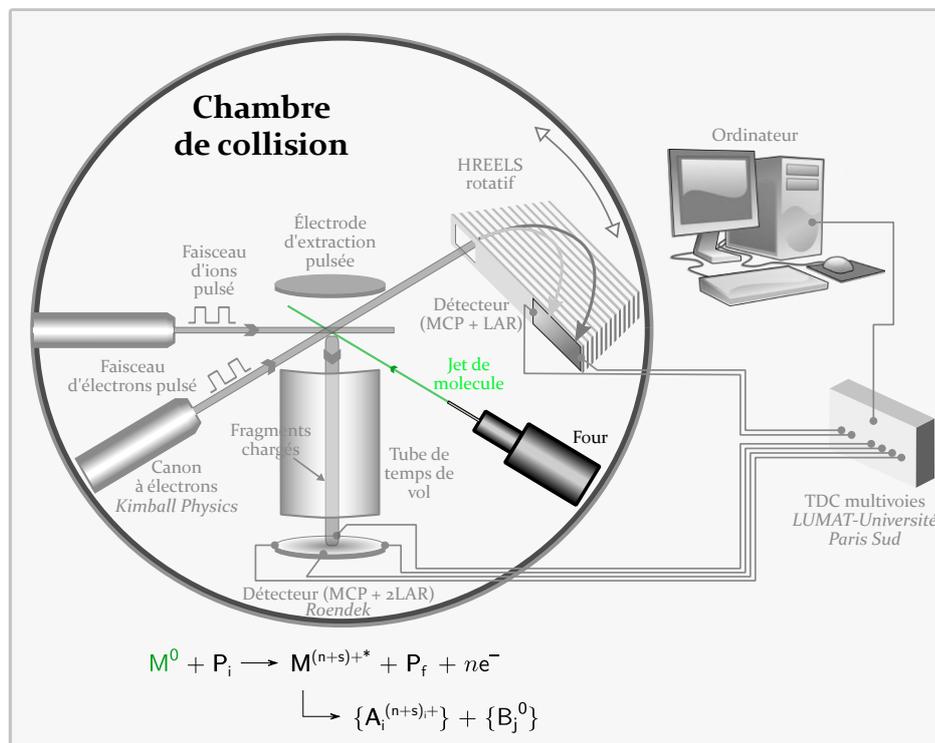
3 | Sources du dispositif SWEET

Sommaire

3.1	Source de molécules	44
3.1.1	Molécules sous forme de poudre : jet effusif de molécules neutres	44
3.1.2	Molécules sous forme de gaz	47
3.2	Source d'électrons	47
3.2.1	Description générale	48
3.2.2	Calibration des tensions du canon	49
3.2.3	Pulsation du faisceau	50
3.3	Source d'ions	52
3.3.1	Source ECR	52
3.3.2	Transport et pulsation du faisceau	53
3.3.3	Simulations	55

Ce chapitre présente les sources du dispositif SWEET : la source de molécules prébiotiques neutres M^0 d'une part et les sources d'ions et d'électrons simulant le vent solaire d'autre part. Le volume d'interaction est défini par l'intersection des deux faisceaux. Si le faisceau cible et le faisceau projectile sont des cylindres de même diamètre (typiquement 2 mm), le volume d'interaction est alors donné par : $16r^3/3 = 5,33 \text{ mm}^3$. De façon à maximiser la résolution des mesures (Section 4.1.4), il est nécessaire de minimiser le volume de la zone d'interaction et donc de produire des faisceaux les plus fins possibles à la fois pour les projectiles et pour la cible. La production du jet de molécules neutres est présentée dans un premier temps, puis sont décrits celle des faisceaux pulsés d'électrons (via le canon à électrons) et d'ions (via la source ECR et la ligne de transport).

3.1 | Source de molécules



Dans le jet de molécules cibles neutres M^0 , chaque molécule doit pouvoir être considérée comme isolée mais la densité doit être suffisante pour que la probabilité d'interaction avec le projectile ne soit pas nulle. Pour correspondre aux conditions de l'environnement spatial, la molécule doit être dans son état électronique fondamental et posséder peu d'énergie interne.

3.1.1 | Molécules sous forme de poudre : jet effusif de molécules neutres

La méthode utilisée dans le dispositif SWEET pour la production du jet de molécules prébiotiques consiste en la sublimation d'une poudre commerciale (*Sigma Aldrich*[®]) dans un four résistif, présenté en Figure 3.1. C'est la différence de pression entre l'intérieur du four (c'est à dire la pression de vapeur saturante de la molécule) et l'enceinte à vide dans laquelle il est placé qui permet la production d'un jet effusif de molécules. La Figure 3.1.b présente un schéma en coupe du four où sont visibles les différentes parties : réservoir de poudre, canal conique et capillaire. Les deux cylindres composant le corps du four sont entourés d'un élément thermochauffant, visible sur la Figure 3.1.a. La température est suivie par un capteur de type Pt100 accolé à l'arrière du four. La régulation de température est assurée par un correcteur PID (proportionnel, intégrateur, dérivateur). Expérimentalement, nous observons que la température appliquée au four détermine la largeur du jet pour une molécule donnée. Or, nous cherchons le jet

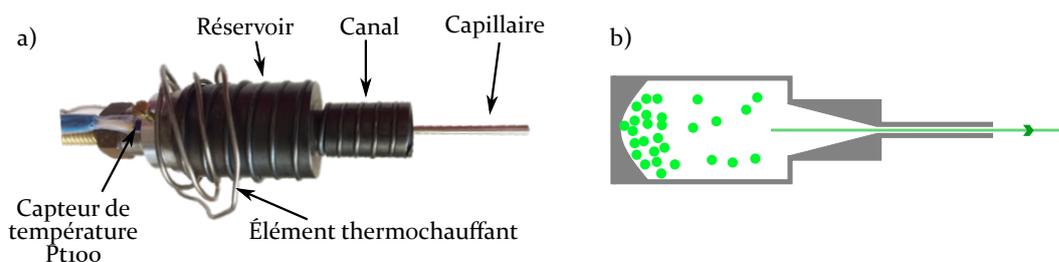


Figure 3.1 | Photographie **a)** et vue en coupe **b)** du four résistif du dispositif SWEET permettant la sublimation de la poudre de molécules cibles pour obtenir un jet effusif fin de molécules neutres.

le plus fin et donc le plus directif possible d'une part pour minimiser le volume de la zone d'interaction et d'autre part pour éviter une pollution de la chambre de collision, et notamment des détecteurs, par un dépôt de molécule.

Pour déterminer la température de chauffage qui minimise la largeur du jet en fonction de la molécule étudiée, un montage de test, présenté en Figure 3.2, a été réalisé à l'extérieur du dispositif expérimental. Le four est placé à l'intérieur d'une petite enceinte à vide, et une plaque transparente est positionnée face au capillaire à une distance de 2,7 cm correspondant à l'emplacement de la zone de collision. L'accumulation de molécules crée un dépôt opaque sur la plaque transparente, dont l'opacité, proportionnelle à la densité, est relevée par une caméra. Nous obtenons alors la carte de densité du dépôt ainsi que le profil selon un axe perpendiculaire au jet. Les résultats de ces tests sont montrés en Figure 3.3 pour la molécule de thymine. La température permettant l'obtention du jet le plus fin est 130 °C (Figure 3.3.a). Le profil de densité selon un axe perpendiculaire au faisceau (en pointillés noir sur la Figure 3.3.a) est présenté en Figure 3.3.b pour différentes températures du four. Nous observons qu'en augmentant la température du four le faisceau s'élargit, passant de 2 mm de rayon à la base du pic à 130 °C à 6 mm de rayon à 150 °C. Expérimentalement, nous nous placerons à la température minimale permettant l'obtention d'un jet, de manière à ce

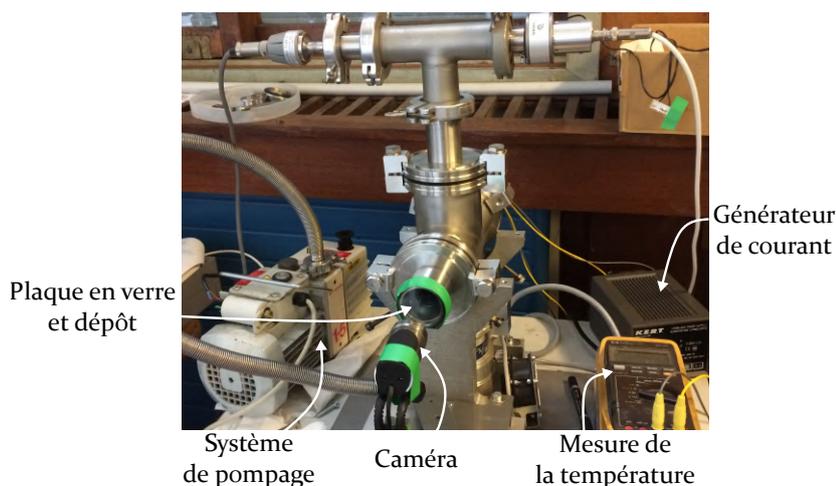


Figure 3.2 | Montage externe au dispositif expérimental permettant de déterminer la température optimale pour l'obtention d'un jet effusif fin.

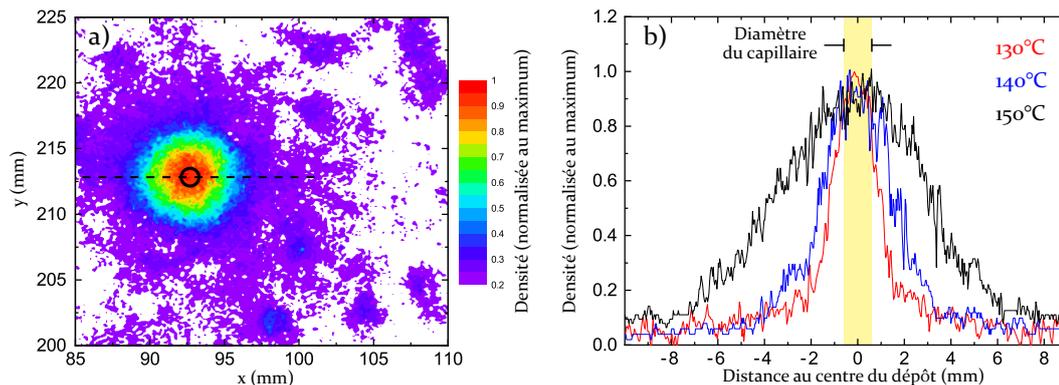


Figure 3.3 | Détermination de la température optimale pour l'obtention d'un jet de thymine par dépôt de poudre sur une plaque située à 2,7 cm de la sortie du four. **a)** Intensité spatiale d'un dépôt de Thymine à 130 °C. Le diamètre du capillaire est indiqué par le cercle noir. Les pointillés noirs indiquent l'axe selon lequel est tracé le profil. **b)** Profil du dépôt de Thymine pour différentes températures du four. Le diamètre du capillaire est indiqué en jaune.

que celui-ci soit le plus fin possible. Pour la molécule d'hydantoïne qui sera étudiée par la suite, cette température optimale est de 120 °C. Elle pourra être augmentée pour certaines expériences dans le but d'accroître la densité du jet et donc le taux d'interaction avec le projectile. Par cette méthode, nous obtenons un jet de molécules neutres sous forme gazeuse dans l'état électronique fondamental.

Cependant, le chauffage de la molécule à une température T induit une énergie interne non nulle donnée par :

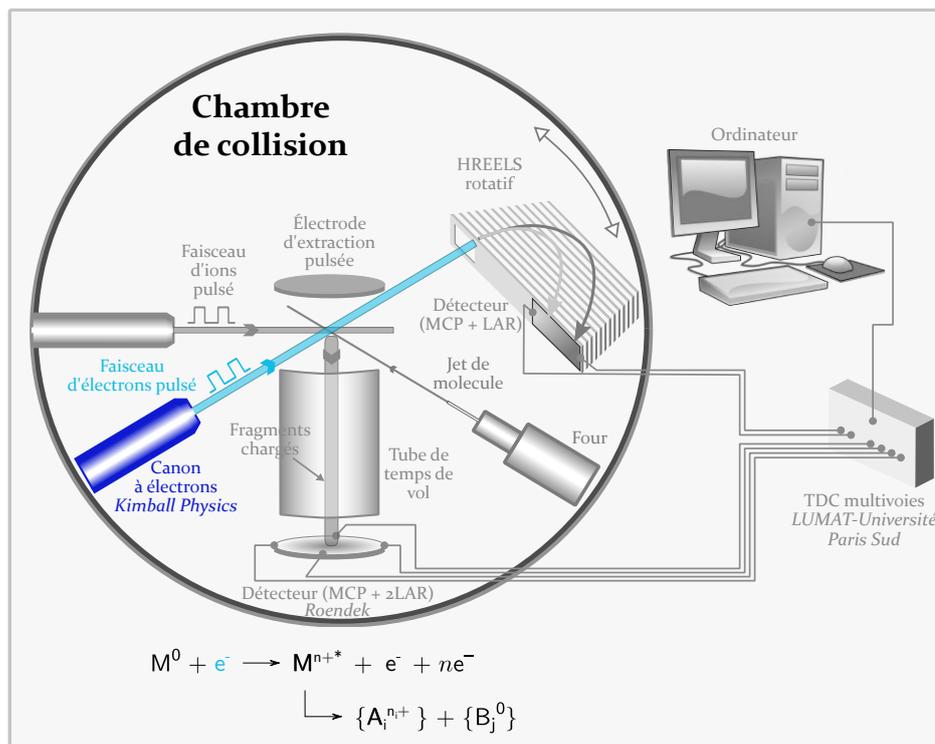
$$E_{\text{th}} = (3N - 6)k_B T \quad (3.1)$$

où N est le nombre d'atomes dans la molécule et $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K la constante de Boltzmann. Or, au cours de l'expérience, les molécules se trouvant dans le vide, l'énergie ne peut pas être dissipée dans l'environnement mais peut facilement être transmise aux degrés de vibration et de rotation de la molécule. Il y a ainsi un risque de modification de la structure géométrique de la molécule par tautomérisation voire fragmentation. Il est donc nécessaire, pour chaque molécule étudiée, de calculer numériquement (voir Chapitre 7 pour plus de détails sur les méthodes de calcul) les barrières énergétiques d'activation des différents processus de tautomérisation. Si les barrières d'activation sont plus hautes que l'énergie thermique, la molécule n'est ni déformée ni fragmentée et la géométrie initiale de la molécule avant interaction avec le projectile est celle de la molécule neutre dans l'état fondamental. Dans le cas contraire, il y a une incertitude sur la géométrie initiale de la molécule. Pour la molécule d'hydantoïne considérée dans ce travail, l'étude de la possibilité d'une isomérisation dans le four est présentée en Chapitre 8. De part la transmission d'énergie interne à la molécule, la méthode d'obtention d'un jet effusif par chauffage de poudre est limitée à de petites molécules composées d'un faible nombre d'atomes : les molécules composées d'un plus grand nombre d'atomes sont en effet plus fragiles et donc plus susceptibles de se déformer ou de se fragmenter dans le four.

3.1.2 | Molécules sous forme de gaz

Selon sa nature, la molécule peut être introduite directement sous forme de gaz. Cette méthode de production de jet moléculaire est notamment mise en œuvre pour les gaz dédiés aux tests et calibrations du dispositif (CO_2 et He). Une bouteille de gaz est connectée à l'enceinte par le biais d'une vanne qui permet de contrôler finement la quantité de gaz injectée dans la chambre. Nous travaillons typiquement à une pression un ordre de grandeur au dessus de la pression de la chambre (pression de travail : 10^{-6} Torr pour une pression à vide de 10^{-7} Torr). Le gaz est amené au niveau de la zone de collision par un tombac terminé par un capillaire non métallique fin. Dans ce cas, la molécule est neutre et aucune énergie supplémentaire n'est apportée à la molécule par chauffage.

3.2 | Source d'électrons



Les électrons constituent un des projectiles possibles dans le dispositif SWEET. Le but du canon à électrons est de simuler les électrons du vent solaire ayant une énergie de l'ordre de 50 eV à 100 eV. Le modèle utilisé sur le montage SWEET est le ELG-2, accompagné du boîtier d'alimentation EGPS-1022, qui sont commercialisés par la société *Kimball Physics*®. Ses principales caractéristiques, l'optimisation des tensions et la méthode de pulsation du faisceau sont présentées ci-dessous.

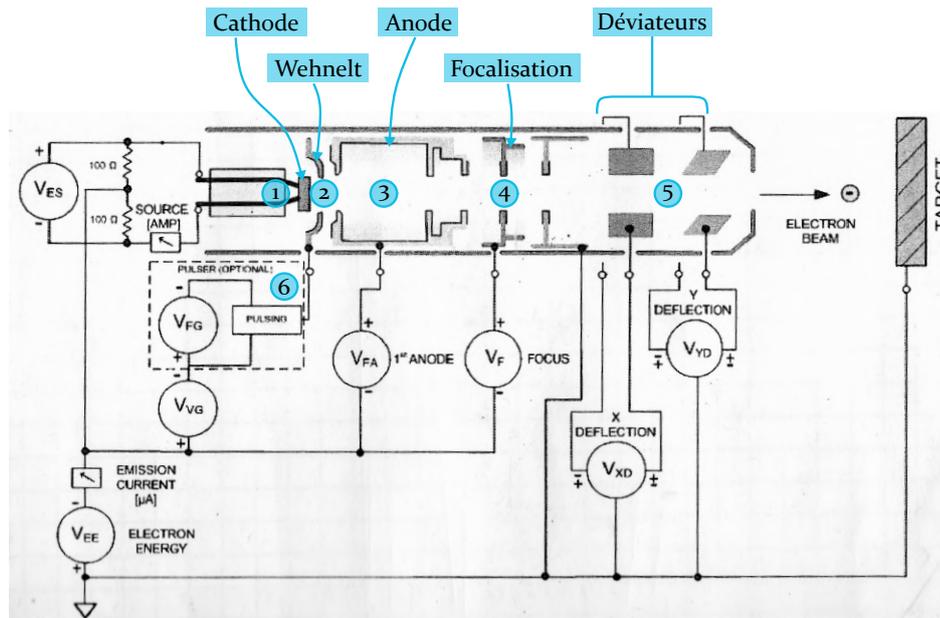


Figure 3.4 | Schéma en coupe du canon à électrons (Kimbal Physics®).

3.2.1 | Description générale

Les principales caractéristiques du canon à électrons, dont le schéma est présenté en Figure 3.4, sont résumées en Table 3.1. Ce canon crée un faisceau d'électrons d'énergie réglable sur une plage de 1 eV à 2 keV, ce qui englobe bien l'énergie nécessaire pour simuler le vent solaire (Section 1.2.2). La résolution en énergie est limitée par la dispersion thermique des électrons : le constructeur donne une dispersion de $\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV pour la cathode de Tantale utilisée (1). Placé devant la cathode, un Wehnelt (2) permet de contrôler le flux sortant d'électrons ainsi que la pulsation du faisceau (Section 3.2.3). Les électrodes d'anode (3) et de focalisation (4) mettent en forme le faisceau : la calibration de la tension appliquée à ces deux électrodes en fonction de l'énergie du faisceau est présentée en Section 3.2.2. Juste avant la sortie du faisceau, deux systèmes de déviateurs (5), placés dans les deux directions perpendiculaires à l'axe du canon, permettent de corriger une éventuelle déviation du faisceau. Les paramètres de focalisation, d'anode et de déviation sont réglés en fonction de l'énergie des électrons de façon à optimiser le faisceau.

Table 3.1 | Caractéristiques du canon à électrons du dispositif SWEET (Kimbal Physics®).

Plage d'énergie	1 eV → 2000 eV
Courant continu	1 nA → 10 μA (donnée constructeur)
Dispersion en énergie	±0,25 eV (donnée constructeur)
Cathode	Disque de Tantale
Diamètre faisceau	0,5 mm → 5 mm (donnée constructeur)
Largeur temporelle du pulse	≈ 3 ns (mesurée)
Courant pulsé	≈ pA (mesuré)

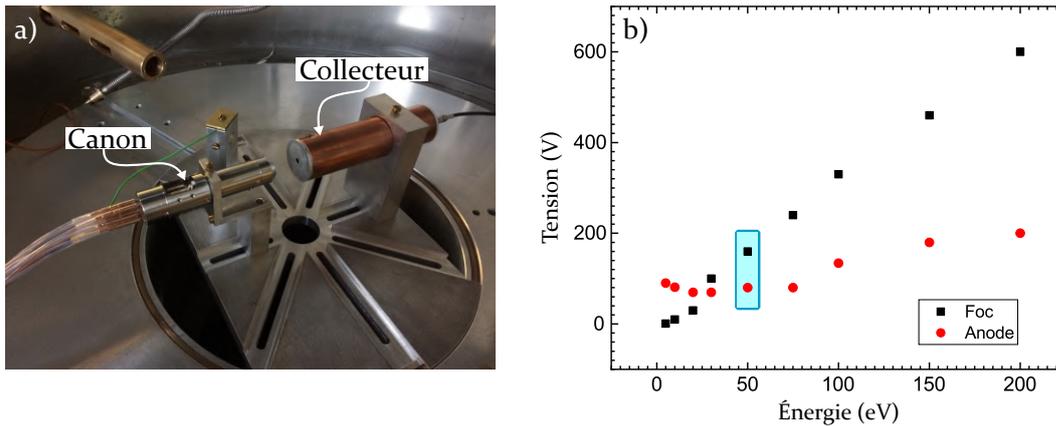


Figure 3.5 | a) Montage dédié à l'optimisation des tensions du canon à électrons. b) Tensions de focalisation et d'anode optimisées en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons. Une simulation *Simion*[®] correspondant aux points encadrés à 50 eV est présentée en Figure 3.6.

3.2.2 | Calibration des tensions du canon

Il est nécessaire d'obtenir le faisceau le plus fin possible dans la zone de collision de façon à minimiser le volume de la zone d'interaction. Préalablement aux expériences, nous avons déterminé les tensions de focalisation et d'anode optimales pour chaque énergie du faisceau, en cherchant à maximiser le courant sur un détecteur de type cage de Faraday muni d'un diaphragme de 4 mm de diamètre placé proche de la zone de collision. Le montage utilisé est présenté en Figure 3.5.a et les tensions de focalisation et d'anode optimales obtenues en fonction de l'énergie du canon sont présentées en Figure 3.5.b. Ces valeurs sont ensuite interpolées et appliquées aux électrodes via le logiciel de contrôle, développé en *Labview*[®], lorsque l'énergie des électrons est choisie.

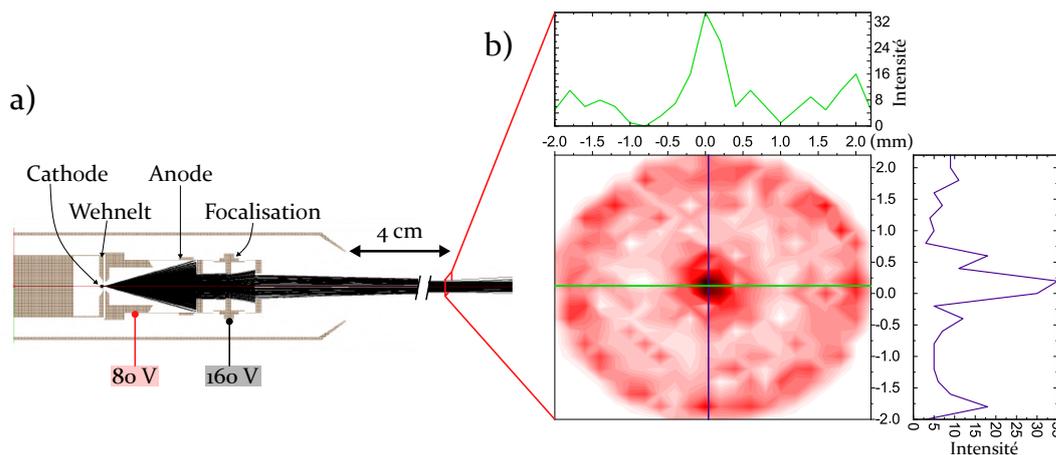


Figure 3.6 | a) Simulation *Simion*[®] du canon à électrons. Les paramètres utilisés sont : l'énergie des électrons (50 eV), la tension de focalisation (160 V), la tension d'anode (80 V). b) Répartition de l'intensité du faisceau dans le plan perpendiculaire à l'axe du canon et profils d'intensité correspondants dans les deux directions perpendiculaires à l'axe du canon.

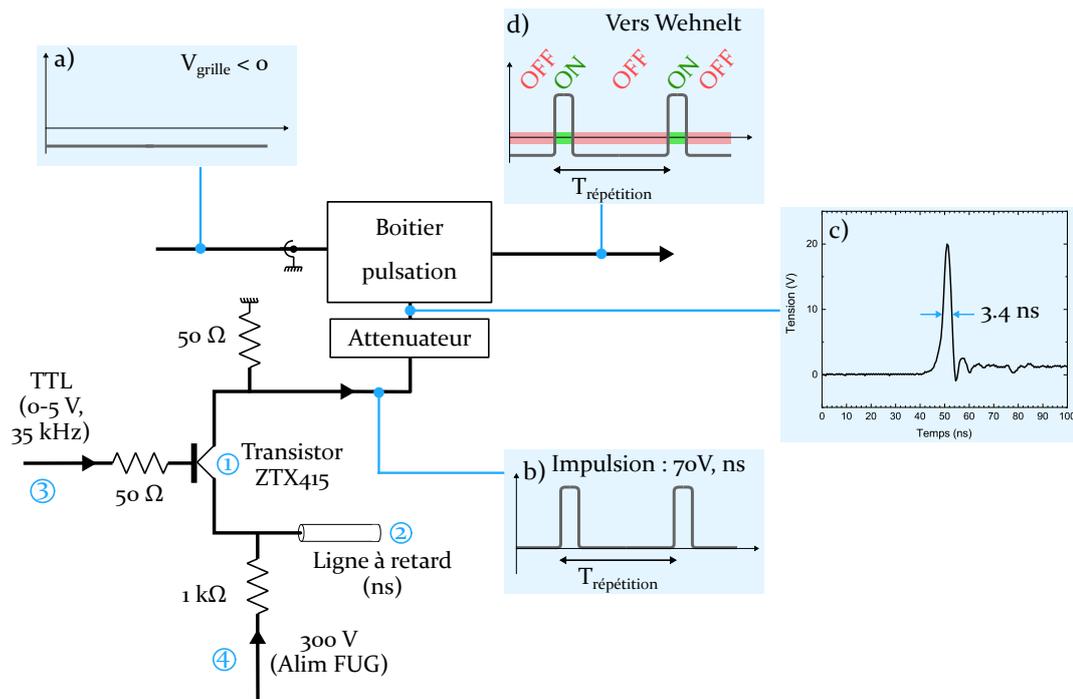


Figure 3.7 | Circuit de pulsation du canon à électrons. **a)** Tension continue négative appliquée au Wehnelt. **b)** Signal pulsé en sortie du circuit. **c)** Impulsion mesurée après atténuation. **d)** Somme du signal pulsé et de la tension continue négative : le Wehnelt laisse passer les électrons (ON) quand la tension est positive et les bloque (OFF) le reste du temps.

Nous avons validé la calibration des paramètres par la simulation du canon sur le logiciel *Simion*[®] (Figure 3.6.a). Les résultats de la simulation sont présentés en Figure 3.6 pour des électrons d'énergie 50 eV et des tensions de focalisation et d'anode 160 V et 80 V respectivement (correspondant aux paramètres optimisés expérimentalement, encadrés sur la Figure 3.5.b). L'intensité du faisceau simulé a été relevée à la distance de la zone de collision, soit à 4 cm de la sortie du canon : il présente un diamètre maximal de 4 mm et une distribution piquée autour de l'axe du canon avec un diamètre de l'ordre du millimètre (Figure 3.6.b). Le diamètre du faisceau simulé correspond aux valeurs données par le constructeur (Table 3.1).

Le faisceau ainsi obtenu, dont l'énergie peut être choisie pour correspondre aux électrons du vent stellaire, possède un diamètre du même ordre de grandeur que celui du jet de molécules. Le volume d'interaction est alors l'intersection de deux cylindres perpendiculaires de 2 mm de diamètre. Pour les simulations, ce volume est considéré comme une sphère.

3.2.3 | Pulsation du faisceau

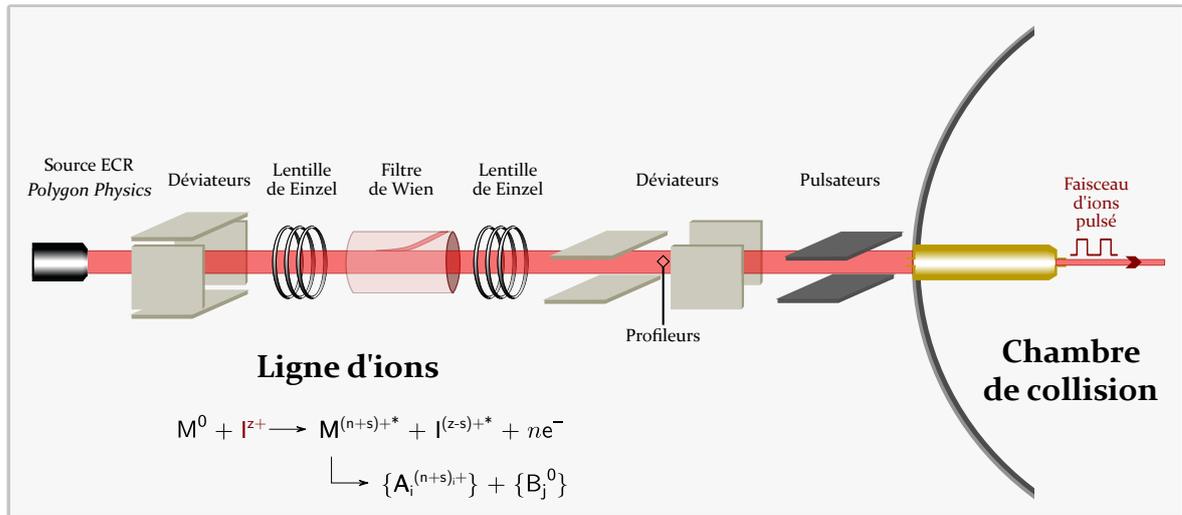
La pulsation du faisceau d'électrons se fait par l'application d'une tension constante négative sur le Wehnelt (② sur la Figure 3.4), à laquelle nous superposons un signal carré positif de fréquence désirée. L'amplitude de ce signal est fixée de sorte que la tension du Wehnelt soit positive et laisse donc passer les électrons pendant la durée ré-

glable de l'impulsion. Le circuit de pulsation [MAGNUSON, 1963] est présenté en Figure 3.7. Le signal pulsé est créé par un transistor à avalanche (ZTX415, commercialisé par Zetex[®], ① sur la Figure 3.7) couplé à une ligne à retard (câble dont l'extrémité est portée à une impédance infinie, ② sur la Figure 3.7) dont la longueur fixe la durée de l'impulsion de tension appliquée au Wehnelt. Le signal de commande, envoyé sur la base du transistor, est un signal de type TTL (Transistor–transistor logic, 0-5 V) créé par un générateur basse fréquence (GBF, ③ sur la Figure 3.7). Une tension continue de quelques centaines de volts (④ sur la Figure 3.7) est appliquée au collecteur du transistor et permet de déclencher l'avalanche. Le signal obtenu en sortie du transistor est de même fréquence que le signal de commande, composé d'impulsions de quelques dizaines de volts d'amplitude et de largeur temporelle réglable, typiquement de l'ordre de la nanoseconde (signal **b**) sur la Figure 3.7). L'encart **c**) de la Figure 3.7 montre le profil d'une impulsion mesuré expérimentalement (après atténuation) de largeur temporelle à mi-hauteur 3,4 ns. Ce signal est additionné à la tension constante négative appliquée au Wehnelt (signal **a**) sur la Figure 3.7) par un boîtier de pulsation fourni par le constructeur (⑥ sur la Figure 3.4). Le signal résultant (signal **d**) sur la Figure 3.7) est appliqué au Wehnelt du canon à électrons qui va laisser passer les électrons (faisceau ON) pendant la durée de l'impulsion et les bloquer (faisceau OFF) le reste du temps. Il est possible d'estimer la durée effective T_{e^-} de l'impulsion d'électrons en connaissant le courant pulsé moyenné sur une seconde $\overline{I_{\text{puls}}}$, le courant continu I_{continu} correspondant et la fréquence de pulsation f :

$$T_{e^-} = \frac{\overline{I_{\text{puls}}}}{I_{\text{continu}} f}. \quad (3.2)$$

Pour un courant continu de 20 nA, un courant moyen pulsé de 2 pA et une fréquence de pulsation de 35 kHz, nous estimons la durée effective de l'impulsion d'électrons à 2,8 ns, ce qui correspond à 350 électrons par paquet. La durée réelle de l'impulsion d'électrons dans la chambre de collision est déduite du temps de vol des électrons dont la mesure par le spectromètre d'électrons haute résolution est présentée dans la suite (Section 5.3.3, Figure 5.15).

3.3 | Source d'ions



Les ions H^+ majoritaires du vent solaire que nous cherchons à reproduire ont une énergie de 2 keV. Le faisceau d'ions du dispositif SWEET est produit et mis en forme par une source à résonance cyclotron électronique (ECR) [GAMMINO et al., 2010 ; TAYLOR et al., 1991 ; ALTON et al., 1994] commerciale couplée à une ligne de transport. Les divers éléments de la ligne d'ions ainsi que les outils de diagnostic et de modélisation du faisceau sont décrits dans cette section.

3.3.1 | Source ECR

Les ions projectiles sont produits par une source ECR (①) sur les Figures 2.1 et 2.2), commercialisée par la société *Polygon Physics*[®]. Nous l'utiliserons pour créer des faisceaux d'ions H^+ qui sont les ions majoritaires du vent solaire. Le principe de fonctionnement de cette source est le suivant :

- Le gaz neutre est introduit au niveau de la source par une vanne micrométrique permettant de contrôler finement la quantité de gaz injectée.
- Une onde HF de fréquence 2,45 GHz chauffe le gaz et amorce le processus d'ionisation.
- Les électrons arrachés sont piégés par un champ magnétique hexapolaire axial statique et accélérés par résonance cyclotron jusqu'à ioniser à leur tour les atomes du gaz par collision.

Les ions sont extraits et focalisés par des électrodes placées en sortie de source : le faisceau ainsi formé est visible en Figure 3.8. La pression de fonctionnement de la source est typiquement 10^{-4} Torr, ce qui justifie le pompage différentiel entre la source et la ligne de transport évoqué dans le Chapitre 2. Les principales caractéristiques de la source sont données dans la Table 3.2.

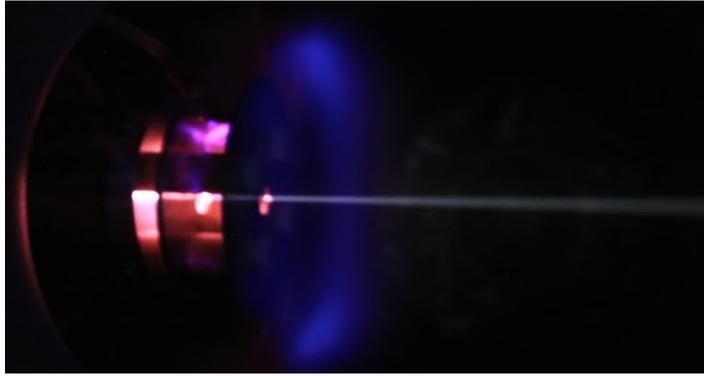


Figure 3.8 | Faisceau d'ions en sortie de source.

La source d'ions du dispositif SWEET permet ainsi de créer un faisceau d'ions mono-chargés dans la gamme d'énergie correspondant au vent solaire.

3.3.2 | Transport et pulsation du faisceau

Afin de mettre en forme le faisceau et de le guider vers la zone d'interaction, un ensemble d'éléments électrostatiques et magnétiques sont disposés le long du trajet, formant une ligne de transport de longueur $d_{\text{ion}} = 1,5$ m environ :

- Le faisceau d'ions doit être monospèce et le plus monocinétique possible. Il est donc nécessaire de filtrer les ions en sortie de source en fonction de leur vitesse et de leur rapport masse sur charge. Pour cela, un filtre de Wien ((3i) sur les Figures 2.1 et 2.2), commercialisé par la société *Colutron*[®] est installé sur la ligne de transport, permettant de dévier les ions indésirables. Le constructeur donne une résolution maximale $m/\Delta m = 200$.
- Des déviateurs électrostatiques ((5i) sur les Figures 2.1 et 2.2) corrigent l'inclinaison du faisceau due à des imperfections mécaniques. Chaque déviateur est composé de deux plaques parallèles, de part et d'autre de l'axe de la ligne de transport. Un ensemble de déviateurs horizontal et vertical est placé directement en sortie de source. Il corrige une potentielle inclinaison initiale du faisceau. Un dispositif identique est positionné en fin de ligne de transport, proche de l'entrée de la chambre, dans le but de maximiser la transmission de la ligne.
- Afin de focaliser le faisceau, deux lentilles de Einzel [LIEBMANN, 1949; READ, 1969] sont utilisées ((2i) et (4i) sur les Figures 2.1 et 2.2) : une lentille de Einzel est placée avant le filtre de Wien de façon à rendre le faisceau parallèle et une

Table 3.2 | Caractéristiques de la source ECR du dispositif SWEET.

Ions possibles	$\text{H}^+, \text{He}^+, \text{Ar}^+, \text{N}_2^+, \text{O}_2^+, \dots$
Plage d'énergie	10 eV \rightarrow 30 keV
Fréquence du champ électrique f_{HF}	2,45 GHz
Intensité continue en sortie de source	$\approx 10 \mu\text{A}$ (mesurée)

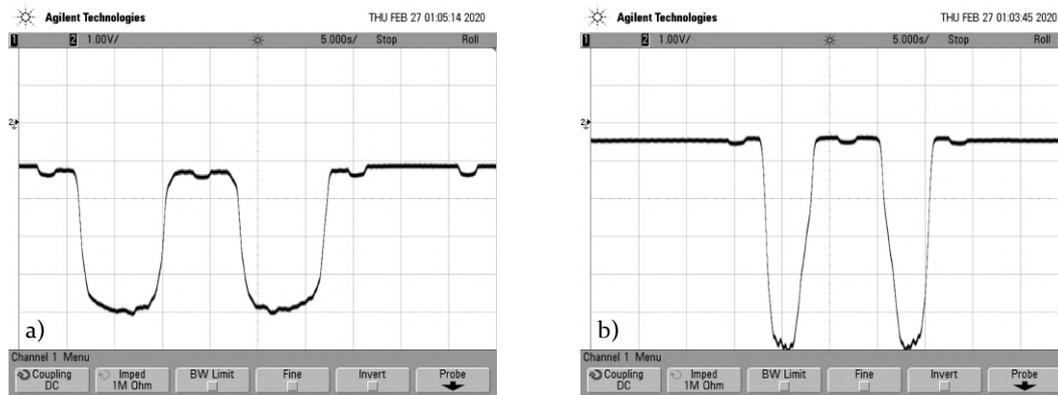


Figure 3.9 | Visualisation du profil d'un faisceau d'air dans deux directions perpendiculaires à la propagation lors d'un aller-retour des profileurs. **a)** Profil horizontal. **b)** Profil vertical. Remarque : la vitesse de déplacement est différente pour les deux moteurs.

seconde lentille est disposée en sortie de filtre de façon à refocaliser le faisceau dans la zone de collision.

- Pour diagnostiquer l'aspect du faisceau et faciliter les réglages des différents éléments, nous avons mis en place récemment un système de deux profileurs avant l'entrée dans la chambre de collision, dans le but d'obtenir une visualisation du profil d'intensité du faisceau selon les deux axes perpendiculaires à la propagation. Un profileur est constitué d'un fil métallique tendu sur un support isolant, mis en mouvement par un moteur pas à pas contrôlé par *Arduino*[®]. Lorsque les fils interceptent le faisceau, la mesure du courant donne le profil en intensité du faisceau. Un exemple de profil, qui correspond à un faisceau d'air (N_2^+ et O_2^+ majoritairement) à 5 keV, est donné en Figure 3.9. Dans l'exemple pris ici nous mesurons un diamètre de 4,6 mm selon l'axe horizontal et 7,5 mm selon l'axe vertical¹. La non-symétrie du profil est peut-être due à un mauvais alignement du faisceau par rapport à l'axe de la ligne : des améliorations sont encore nécessaires pour optimiser le transport du faisceau.

Il est possible de travailler en faisceau d'ions continu : dans les meilleures conditions de transport, nous avons obtenu un courant de 100 nA dans la chambre de collision. Cependant, pour réaliser les mesures en coïncidence, collision par collision, il est nécessaire de pulser le faisceau d'ions. Une vue simplifiée du dispositif de pulsation, composé d'un déviateur ((6i) sur les Figures 2.1 et 2.2), d'un diaphragme de 2 mm de diamètre et d'une alimentation de tension pulsée (*DEI*[®] PVM-4210 ± 950 V), est présentée en Figure 3.10. En position de repos, une différence de potentiel $V_{\text{puls}} \approx 1000$ V est appliquée entre les électrodes du déviateur : les ions sont déviés et ne passent pas par les diaphragmes. Pendant une durée T_{commande} réglable, une différence de potentiel nulle est appliquée entre les électrodes. La durée T_i de l'impulsion d'ions est alors donnée par :

$$T_i = T_{\text{commande}} - T_{\text{transit}} \quad (3.3)$$

1. Il est à noter que la vitesse de rotation n'est pas identique pour les deux moteurs, ce qui explique que le signal de plus grande largeur temporelle correspond au profil le plus fin du faisceau

où $T_{\text{transit}} \approx 200$ ns est le temps de transit des ions dans la zone déviatrice. Pour obtenir une impulsion d'ions dans la chambre de collision, il est alors nécessaire d'avoir $T_{\text{commande}} > T_{\text{transit}}$. La durée des impulsions est déterminée par la durée réglable de la commande et permet de contrôler le nombre d'ions par paquet : pour un courant de 20 nA dans la chambre de collision, une impulsion de durée $T_i = 5$ ns contient environ 600 ions. Les deux diaphragmes de 2 mm permettent également de définir l'axe du faisceau dans la chambre de collision.

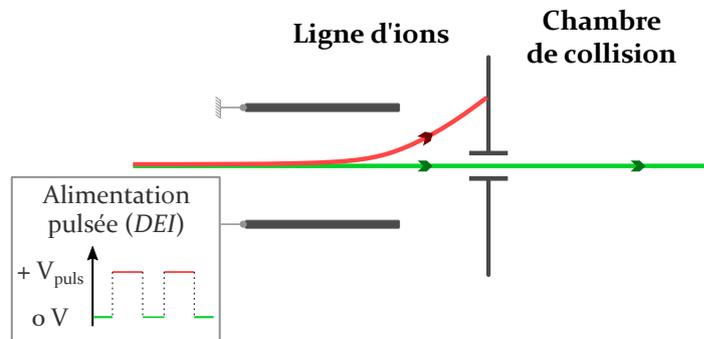


Figure 3.10 | Vue simplifiée du système de pulsation des ions.

3.3.3 | Simulations

Afin de nous guider dans l'optimisation des paramètres de transport et de filtrage du faisceau, nous avons modélisé la ligne de transport à l'aide du logiciel *Simion*[®]. Les paramètres ajustables de la simulation sont (i) l'énergie des ions du faisceau, (ii) la focalisation au niveau de la source, (iii) les potentiels appliqués aux lentilles et (iv) les champs électrique et magnétique du filtre de Wien. A titre d'exemple, prenons le cas d'un faisceau composé d'ions H^+ (de rapport masse sur charge $m/q = 1$), H_2^+ et D^+ (de rapport masse sur charge $m/q = 2$). Pour cette simulation, le filtre de Wien est configuré pour sélectionner uniquement les ions H^+ ($m/q = 1$). Pour une énergie de 2 keV, les paramètres optimaux, c'est à dire produisant le faisceau le plus fin et parallèle possible, sont donnés dans la Table 3.3. La Figure 3.11 présente le profil du faisceau selon l'axe vertical au niveau du premier diaphragme. Nous observons une très bonne séparation des ions en fonction de leur rapport m/q : chaque sous-faisceau correspondant à une masse est spatialement séparé des masses voisines de plus de 8 mm et les profils d'intensité présentent une largeur à mi-hauteur de l'ordre du millimètre. Dans ces conditions, seuls les ions sélectionnés sont transmis à la chambre de collision par les diaphragmes (symbolisés en jaune sur la Figure 3.11).

Table 3.3 | Paramètres optimaux pour la simulation du transport d'un faisceau d'ions d'énergie 2 keV.

Énergie	2 keV
Focalisation	1,88 kV
Einzel 1	0,8 kV
Einzel 2	1,22 kV

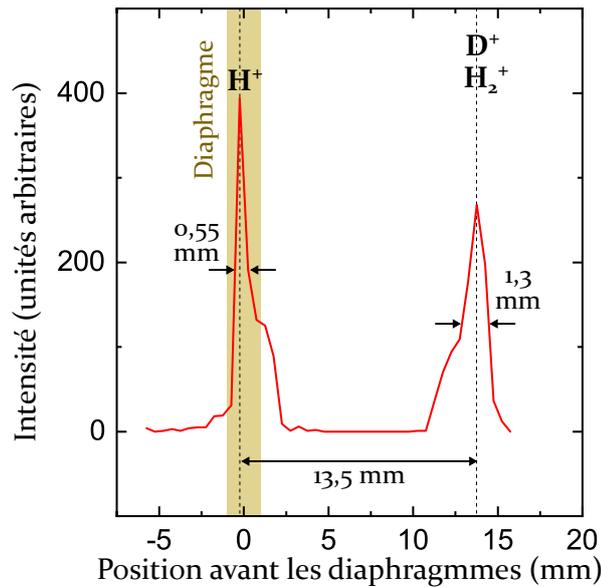


Figure 3.11 | Simulation *Simion*® du profil d'un faisceau composé d'ions H^+ , H_2^+ et D^+ .

Il est à noter cependant que la simulation possède des limites :

- La simulation ne prend pas en compte la charge d'espace. La répulsion entre ions au sein du faisceau, qui entraîne un élargissement de celui-ci, est donc négligée.
- La ligne de transport modélisée est parfaite dans le sens où tous les éléments sont centrés et alignés sur un même axe. Expérimentalement, il existe des angles indésirables causés par un alignement mécanique imparfait.

Ces points justifient que les faisceaux obtenus expérimentalement sont plus étalés spatialement que lors des simulations. Des ajustements sont encore nécessaires pour améliorer le transport du faisceau d'ions jusqu'à la zone de collision.

Ainsi, les paramètres déterminés par la simulation tiennent lieu de guide et de première estimation lors de l'optimisation expérimentale du transport du faisceau. En pratique, le faisceau est optimisé en utilisant les outils de diagnostic : les profileurs et la mesure du courant dans la chambre.

Conclusion : Sources du dispositif SWEET

Les sources du dispositif SWEET permettent de créer un dispositif de faisceaux croisés électrons/molécules ou ions/molécules, de façon à réaliser l'interaction, en régime de collision unique, entre une molécule d'intérêt astrophysique et les composants majoritaires du vent solaire.

Par sublimation d'une poudre dans un four réglé en température chauffé à une centaine de degrés Celsius, nous obtenons un jet effusif de molécules neutres. Le profil de densité et la largeur du jet, qui varient en fonction de la nature de la

molécule et de la température de chauffage, sont déterminés par un montage découplé du dispositif principal. Le profil en densité du jet au niveau de la zone de collision est un élément essentiel pour la mesure des sections efficaces des phénomènes observés. Dans le jet ainsi créé, la molécule possède une faible énergie interne qu'il est nécessaire de comparer aux barrières d'activation des isomérisations de la molécule pour s'assurer que la molécule ne subit pas de déformation dans le four. Pour certaines molécules (en particulier les gaz utilisés pour la calibration), il est également possible de créer un jet de molécules neutres directement à partir de gaz.

Le canon à électrons donne accès, de façon contrôlée, à une gamme d'énergie permettant de simuler les électrons du vent solaire et d'explorer les seuils énergétiques d'ionisation et de fragmentation des molécules cibles (de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts pour les molécules biologiques étudiées). Grâce à la calibration des tensions appliquées aux électrodes, validée par la simulation numérique du canon, le faisceau est focalisé au niveau de la zone de collision. Le circuit de pulsation permet de créer des impulsions de largeur temporelle très faible (< 5 ns), contenant quelques centaines d'électrons. Dans ces conditions, une collision électron/molécule au maximum a lieu par paquet d'électrons.

La source ECR du dispositif SWEET, accompagnée des éléments d'optique ionique qui constituent la ligne d'ions, permet la création, le transport et la pulsation d'un faisceau d'ions monoespèce d'énergie comprise entre 10 eV et 30 keV. L'énergie, ajustable, correspond aux conditions astrophysiques (quelques keV pour l'ion H^+ par exemple). Les outils de diagnostic ainsi que la simulation sont des aides précieuses pour l'optimisation du faisceau.

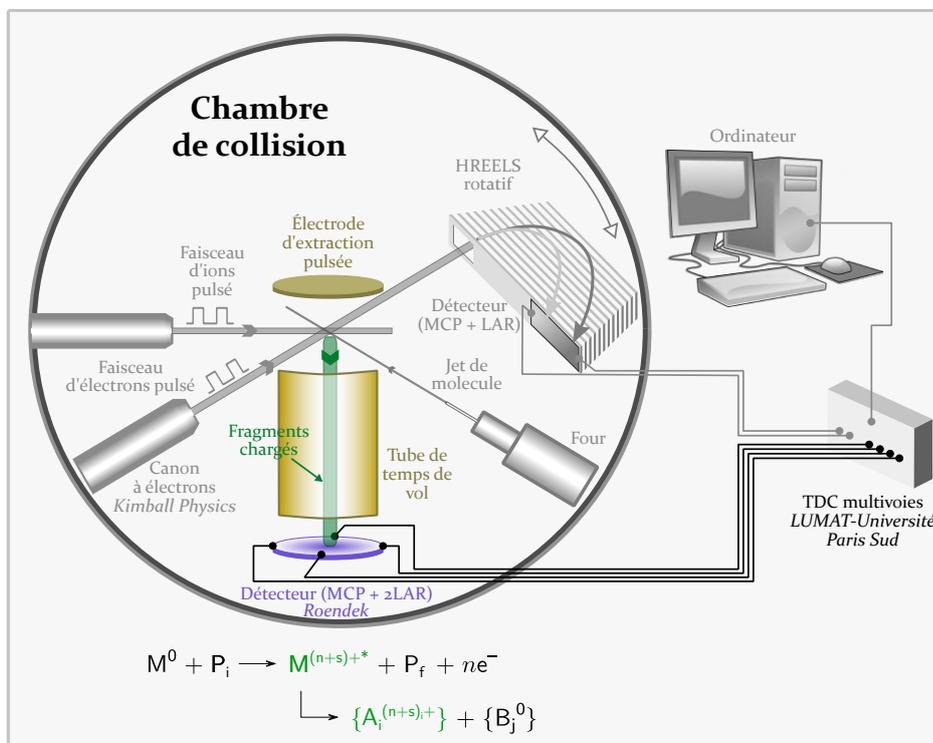
4 | Systèmes de mesures du dispositif SWEET

Sommaire

- 4.1 Spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse 60**
 - 4.1.1 Configuration générale 60
 - 4.1.2 Spectrométrie de masse par temps de vol 61
 - 4.1.3 Détection sensible en position : imagerie de vecteur vitesse 63
 - 4.1.4 Focalisation temporelle et spatiale 66
- 4.2 Spectromètre d'électrons haute résolution 69**
 - 4.2.1 Configuration générale 70
 - 4.2.2 Mesure d'énergie et résolution du spectromètre 71
- 4.3 Chaîne électronique : pulsation, pré-traitement des signaux et acquisition 72**
 - 4.3.1 Commandes de pulsation - Chronologie et contraintes de durée 73
 - 4.3.2 Pré-traitement des signaux en sortie des détecteurs 76

Par des mesures appropriées, le dispositif expérimental SWEET doit permettre d'analyser l'excitation et la relaxation par fragmentation de la molécule suite à l'interaction avec le projectile (équations **(2.1)** et **(2.2)**). Les ions (moléculaires M^{q+} et fragments $\{A_i^{q_i+}\}$) sont caractérisés par le spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse (TOF-MS/VMI) qui est présenté dans la première section de ce chapitre. Le spectromètre d'électrons haute résolution est présenté ensuite. Il permet la mesure de l'énergie des électrons émis et diffusés et la quantification du transfert d'énergie entre le projectile et la cible. La dernière section de ce chapitre présente la chaîne électronique qui assure la synchronisation temporelle des différentes étapes du processus, de façon à réaliser toutes les mesures en coïncidence pour chaque interaction projectile/molécule cible.

4.1 | Spectromètre de masse par temps de vol et imageur de vecteur vitesse



Le spectromètre de masse et imageur de vecteur vitesse, entièrement développé par l'équipe, a pour but l'identification, par leur rapport m/q , des ions M^{q+*} et $\{A_i^{q_i+}\}$ produits après l'interaction entre le projectile P (ion ou électron) et la molécule étudiée, ainsi que la mesure des trois composantes de leur vitesse initiale dans les trois directions. Cette section présente la géométrie du spectromètre de masse ainsi que son principe de fonctionnement.

4.1.1 | Configuration générale

Le spectromètre de masse par temps de vol (TOF-MS) est un spectromètre linéaire, inspiré du spectromètre à deux champs de Wiley et McLaren [WILEY et al., 1955]. Il a été modifié pour introduire une configuration à trois champs qui améliore la résolution du spectromètre par une focalisation spatiale des ions sur le détecteur. L'instrument, présenté en Figure 4.1.a et schématisé en Figure 4.1.b, est composé de quatre zones :

- la zone d'extraction,
- la zone d'accélération,
- la zone de vol libre,
- la zone de détection.

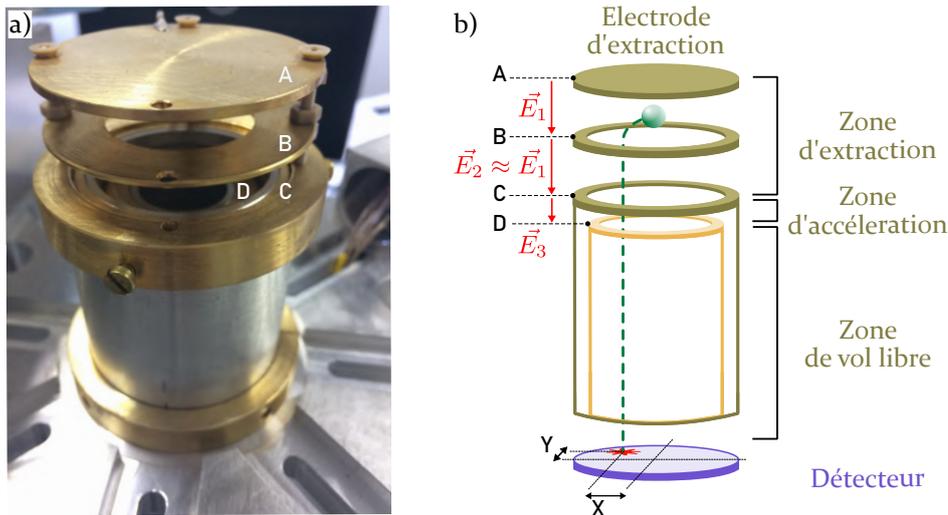


Figure 4.1 | Spectromètre de masse et imageur de vecteur vitesse : **a)** Photographie et dénomination des électrodes, **b)** Géométrie et principe de fonctionnement.

La collision entre la molécule cible neutre M^0 et le projectile P a lieu dans la **zone d'extraction**, délimitée par les électrodes circulaires A et C, de diamètre 54 mm et distantes de 20 mm. L'électrode C, portée à la masse, est percée d'une ouverture circulaire de 38 mm diamètre munie d'une grille. Une électrode B percée d'une ouverture circulaire de 30 mm de diamètre est placée à équidistance des électrodes A et C. La différence de potentiel V_{AC} avec $V_C < V_A$ crée un champ électrique $\vec{E}_{AC} \approx \vec{E}_1 \approx \vec{E}_2$ qui extrait en direction du détecteur les ions positifs créés après la collision. Le champ \vec{E}_2 est choisi très proche du champ \vec{E}_1 , avec une polarisation de l'électrode B légèrement ajustée afin de focaliser spatialement les ions sur le détecteur (voir Section 4.1.4 pour une étude plus détaillée de la focalisation).

La **zone d'accélération** est délimitée par les électrodes C et D, distantes de 5 mm, prolongées par des tubes englobant la zone de vol libre. L'électrode D est percée d'une ouverture circulaire de 20 mm de diamètre. Le champ \vec{E}_3 est ajusté de façon à réaliser la focalisation temporelle des ions dans le plan du détecteur (Section 4.1.4).

Ayant atteint la vitesse imposée par les électrodes d'accélération, les fragments ioniques traversent la **zone de vol libre**, constituée d'un tube de diamètre intérieur 50 mm et de longueur d égale à 200 mm. Ce tube est porté au même potentiel que la dernière électrode D de la zone d'accélération. Ainsi, les fragments ne sont soumis à aucun champ électromagnétique dans cette zone et dérivent librement en conservant la vitesse (et donc l'énergie) acquise à la sortie de la zone d'accélération.

4.1.2 | Spectrométrie de masse par temps de vol

Le temps de vol (TOF) d'un ion de masse m et de charge q est défini par le temps écoulé entre l'extraction de l'ion et sa détection : c'est la somme des temps passés dans chaque zone du spectromètre. Le temps passé par un ion de masse m et de charge q dans une zone i , de longueur d_i où règne un champ électrostatique E_i est donné par :

$$T_i = \frac{m}{qE_i} \left(\sqrt{v_{iz}^2 + \frac{2q}{m}E_i d_i} - v_{iz} \right) \quad (4.1)$$

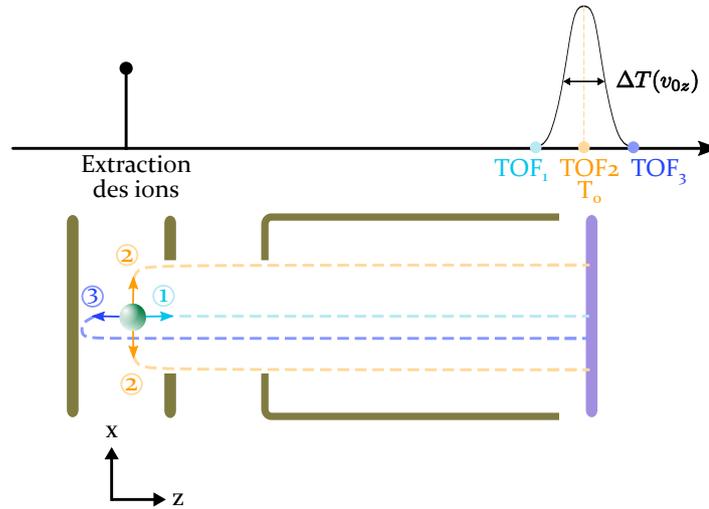


Figure 4.2 | Différents temps d'arrivée pour un même ion de masse m et de charge q avec des vitesses initiales différentes. Remarque : ① et ③ impactent le détecteur à la même position (le centre du détecteur), les positions d'impact ont été différenciées pour une meilleure visibilité.

où v_{iz} est la vitesse de l'ion dans l'axe du spectromètre à son entrée dans la zone i . Pour la première zone, entre les électrodes A et B, $v_{iz} = v_{0z}$ est la vitesse initiale de l'ion au moment de sa formation. Pour les zones suivantes, v_{iz} est la vitesse atteinte à la fin de la zone précédente :

$$v_{iz} = \sqrt{\frac{2qE_{(i-1)}d_{(i-1)}}{m} + v_{(i-1)z}^2} \quad (4.2)$$

On distingue deux cas, schématisés en deux dimensions sur la Figure 4.2 :

- Si l'ion n'a pas de vitesse initiale dans l'axe du spectromètre ($v_{0z} = 0$, situation ② sur la Figure 4.2), le TOF est proportionnel à la racine carrée du rapport m/q de l'ion :

$$TOF = T_0 = A\sqrt{\frac{m}{q}} \quad (4.3)$$

où la constante A dépend de la géométrie du spectromètre et des potentiels appliqués aux électrodes A, B et D. En trois dimensions, ce cas concerne tous les ions dont la vitesse est comprise dans le plan perpendiculaire à l'axe du spectromètre.

- Si l'ion possède une vitesse initiale non nulle dans l'axe du spectromètre ($v_{0z} \neq 0$, situations ① et ③ sur la Figure 4.2), il arrivera en avance par rapport à T_0 si sa vitesse est dirigée vers le détecteur et en retard par rapport à T_0 si sa vitesse est dirigée à l'opposé du détecteur. La Figure 4.2 présente les deux cas extrêmes, pour des ions dont la vitesse initiale est parallèle à l'axe du détecteur : l'ion ① arrive en premier de part sa vitesse initiale dirigée vers le détecteur, tandis que l'ion ③, qui doit réaliser un demi tour complet, arrive en dernier. Le TOF d'un ion, en fonction de sa vitesse initiale dans l'axe du spectromètre s'écrit alors :

$$TOF = T_0 \pm \frac{\Delta T(v_{0z})}{2} \quad (4.4)$$

où $\Delta T(v_{0z})$, indiqué pour une vitesse quelconque v_{0z} sur la Figure 4.2, est la différence de TOF entre un ion de vitesse initiale v_{0z} dans l'axe du spectromètre et un ion identique de vitesse opposée $-v_{0z}$. Sachant que la vitesse atteinte au niveau de l'électrode B est identique dans les deux cas, le TOF s'écrit :

$$TOF = A\sqrt{\frac{m}{q}} - v_{0z}\frac{d_{AB}}{V_{AB}}\frac{m}{q} \quad (4.5)$$

où $d_{AB} = 10$ mm et V_{AB} sont respectivement la distance et la différence de potentiel entre les deux électrodes A et B. L'expression (4.5) est à retenir comme l'expression générale du TOF d'un ion de masse m , de charge q et de vitesse initiale v_{0z} dans l'axe du spectromètre.

Expérimentalement, l'influence de la vitesse initiale des ions sur la mesure du TOF d'un ensemble d'ions de même masse m et de même charge q se traduit par un pic gaussien élargi par la distribution en vitesse initiale des ions dans l'axe du tube de temps de vol. La mesure du temps T_0 au centre de la gaussienne donnera donc l'identification d'un ion par son rapport masse sur charge et, pour chaque ion de masse m , la différence entre le TOF mesuré et T_0 donnera la vitesse initiale de l'ion dans l'axe du spectromètre par l'équation (4.5).

4.1.3 | Détection sensible en position : imagerie de vecteur vitesse

La mesure du TOF est réalisée par un détecteur composé de deux galettes de microcanaux (MCP) circulaires (*Hamamatsu*[®]) disposées en chevron, suivies de deux lignes à retard (LAR) croisées. Le schéma global du système de détection est présenté en Figure 4.3. Ce type de détecteur permet également de mesurer la position d'impact des ions sur la face d'entrée des galettes [JAGUTZKI et al., 1998]. Lorsque la différence de potentiel HT entre l'entrée et la sortie des galettes est suffisante (typiquement 1600 V), chaque ion impactant la première MCP au niveau d'un canal crée une cascade d'électrons secondaires (10^7 électrons par ion, situation **a.i**) sur la Figure 4.3) qui sont guidés vers l'anode constituée des lignes à retard. Par contrainte de fabrication, les canaux couvrent seulement 60% de la surface des galettes. Il est donc possible qu'un ion impacte la galette hors d'un canal : les électrons secondaires émis ne seront alors pas amplifiés et guidés vers le détecteur. Pour pallier cette situation, une grille est placée en amont des MCP et portée à un potentiel plus négatif de quelques dizaines de volts par rapport à l'entrée des galettes ($V_{Grille} = V_{EntréeGalettes} - 80$ V). Ceci permet de repousser vers un canal les électrons secondaires créés par un ion impactant la galette hors des canaux (situation **a.ii**) sur la Figure 4.3). L'efficacité de détection est ainsi augmentée [DECONHOUT et al., 1996]. La configuration des potentiels de sortie des galettes, du support et de l'anode constituée par la LAR est déterminée de telle sorte que le paquet d'électrons en sortie des MCP ne soit pas dévié et impacte la LAR à la verticale du point d'impact de l'ion sur la face d'entrée des MCP. Nous avons réalisé une simulation *Simion*[®] qui nous a permis de trouver un potentiel optimal de 200 V pour l'anode, la sortie des galettes étant fixée à -100 V et le support étant porté à la masse (encart **b**) dans la Figure 4.3). L'anode étant constituée de deux LAR croisées (fabricant : *Roentdeck*[®]), nous obtenons ainsi un détecteur sensible en position dans les deux directions

perpendiculaires à l'axe du temps de vol. Plus précisément, chaque LAR est composée de deux fils enroulés parallèlement constituant une ligne de transmission d'impédance 100Ω . Le premier fil, appelé "signal" est polarisé à un potentiel $V_{\text{signal}} = 200 \text{ V}$ alors que le second fil appelé "référence" est polarisé à un potentiel inférieur $V_{\text{ref}} = V_{\text{signal}} - 50 \text{ V}$. Ainsi, le paquet d'électrons est attiré préférentiellement vers le fil "signal", qui propagera le signal utile et le bruit, tandis que le fil "référence" ne propage que le bruit. La "référence" et le "signal" sont envoyés en entrée d'un transformateur d'impulsions, représenté sur la Figure 4.4. Le transformateur agit comme un amplificateur différentiel et effectue l'adaptation d'impédance entre la LAR (100Ω) et la sortie des signaux (50Ω). Le signal d'entrée de la première bobine est $V_{\text{in}} = \text{Signal} - \text{Référence}$. Pour un transformateur parfait on a :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2 \text{ et } \frac{V_{\text{out}}}{V_{\text{in}}} = \frac{N_2}{N_1}. \quad (4.6)$$

où Z_i et N_i sont respectivement l'impédance et le nombre de spires des bobines du transformateur d'impulsion. Ainsi on obtient en sortie :

$$V_{\text{out}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\text{Signal} - \text{Référence}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \text{SignalUtile}. \quad (4.7)$$

Seul le signal utile est donc transmis en sortie du transformateur.

La suite de cette section présente comment un tel détecteur donne accès à la vitesse initiale des ions dans le plan perpendiculaire à l'axe du spectromètre.

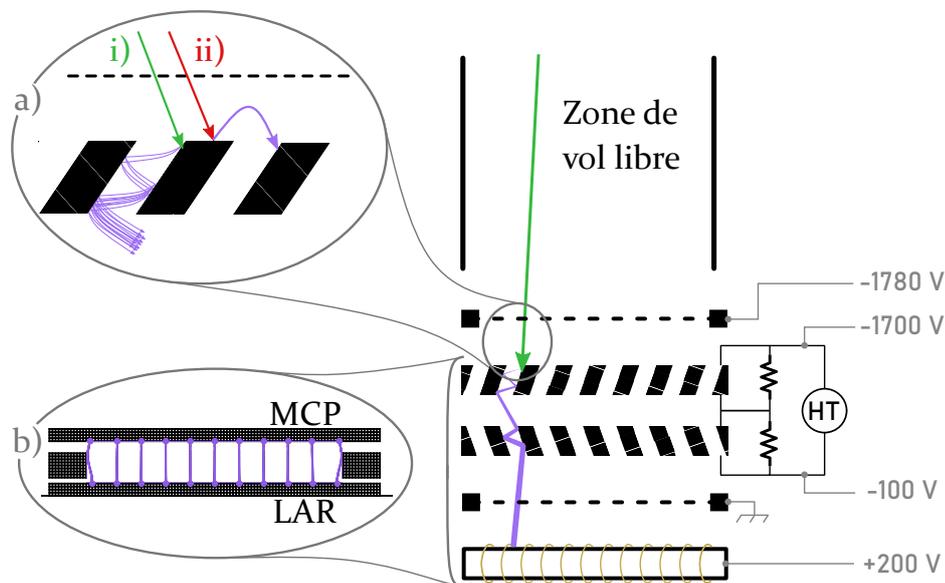


Figure 4.3 | Vue schématique du système de détection du TOF-MS. L'ion (en vert), impacte la face d'entrée des galettes de micro-canaux. **a.i)** si l'impact a lieu au niveau d'un canal, le paquet d'électrons secondaires est guidé vers les lignes à retard, **a.ii)** si l'impact a lieu en dehors d'un canal, les électrons secondaires sont repoussés vers un canal par la grille. **b)** si les tensions appliquées sont bien choisies (voir à droite de la figure), les électrons secondaires impactent les lignes à retard à la verticale du point d'impact de l'ion sur la face d'entrée des MCP.

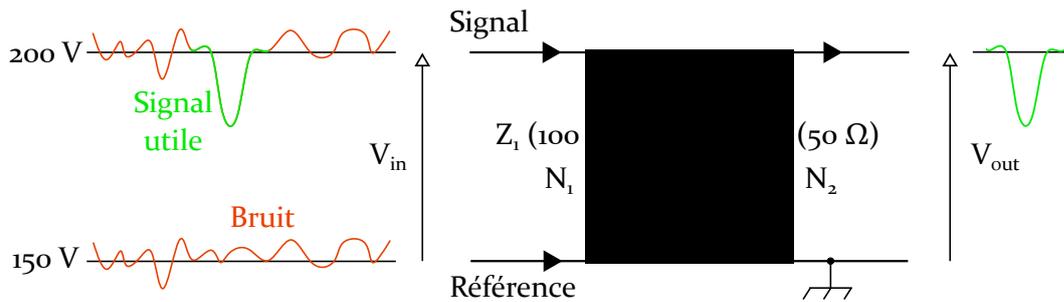


Figure 4.4 | Transformateur d'impulsion réalisant l'adaptation d'impédance entre la LAR (100 Ω) et la sortie (50 Ω), ainsi que l'amplification différentielle permettant d'éliminer le bruit.

Une photographie du détecteur est présentée en Figure 4.5.a, où sont visibles les deux LAR croisées. Comme illustré sur la Figure 4.5.b, chaque LAR forme un détecteur de longueur géométrique \mathcal{L} . Le raisonnement est ici fait pour la direction x mais est identique pour la direction y . Lorsque le paquet d'électrons créé par un ion de vitesse initiale \vec{v}_0 (en vert sur la Figure 4.5.b) impacte une LAR à la distance x d'une des extrémités (le point d'impact est représenté en vert sur la Figure 4.5.b), deux signaux se

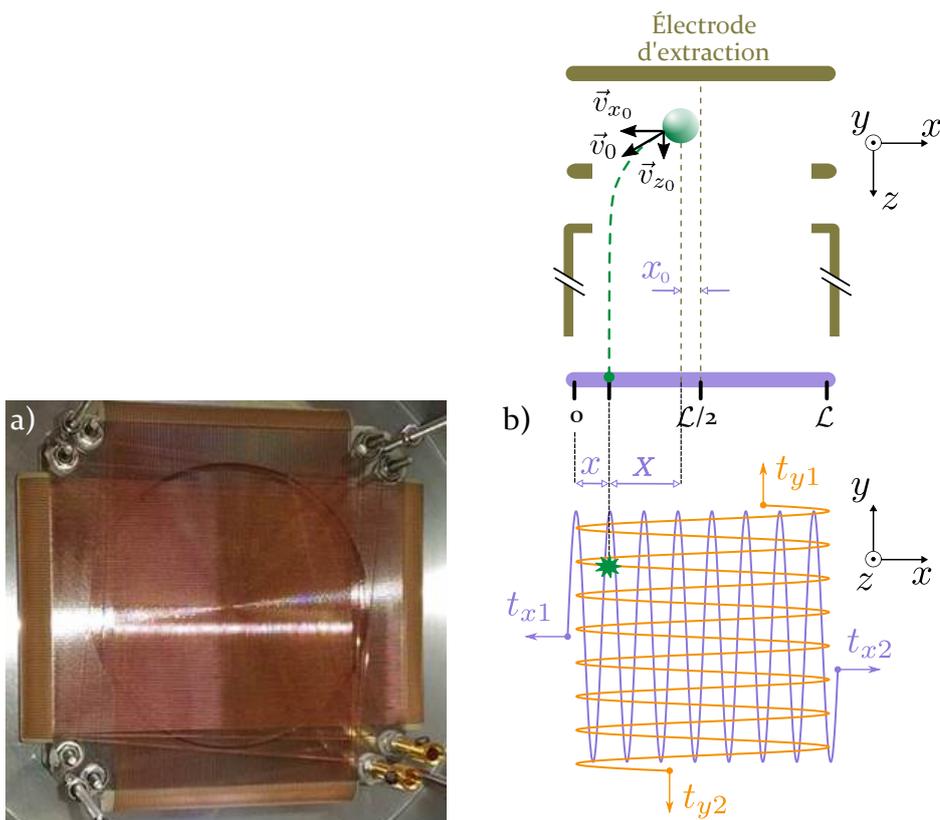


Figure 4.5 | Détecteur du spectromètre de masse et imageur de vecteur vitesse. **a)** Lignes à retard croisées (Roendek®) constituant le détecteur sensible en position du spectromètre de masse. **b)** Temps de propagation et longueurs impliqués dans la détection des ions par les lignes à retard.

propagent à la vitesse $v_{\text{LAR}} = 1,408 \text{ mm/ns}$ en direction opposée vers chaque extrémité de la LAR. Ces signaux mettent alors un temps $t_{x_1} = x/v_{\text{LAR}}$ et $t_{x_2} = (\mathcal{L} - x)/v_{\text{LAR}}$ pour atteindre les extrémités de la ligne. Via des mesures temporelles, le détecteur est alors sensible en position. Or la position d'impact du paquet d'électrons sur le détecteur dépend de la vitesse initiale de l'ion dans le plan perpendiculaire à l'axe du spectromètre. En effet, la distance $X = \mathcal{L}/2 - x - x_0$ correspond à la distance parcourue par l'ion selon l'axe x entre la position de sa formation (à une distance x_0 du centre du détecteur) et sa position d'impact sur le détecteur. Cette distance est parcourue en un temps TOF à la vitesse v_{0x} . On a alors :

$$v_{0x} = \frac{X}{TOF} \quad \text{et} \quad v_{0y} = \frac{Y}{TOF}. \quad (4.8)$$

Les distances x_0 et y_0 sont idéalement nulles : le volume d'interaction dans lequel sont créés les ions est centré par rapport à l'électrode d'extraction et les potentiels appliqués aux électrodes permettent, comme présenté dans la Section 4.1.4 suivante, de faire abstraction de la dispersion spatiale du point de formation des ions autour du centre du volume d'interaction. Cependant, des imperfections mécaniques ou d'alignement des faisceaux peuvent induire un décalage du volume d'interaction par rapport à l'axe du spectromètre. L'orientation de la molécule cible au moment de l'interaction étant aléatoire, la direction d'émission des ions est isotrope. Sur un grand nombre d'évènements, la distance x_0 (respectivement y_0) est alors donnée par la moyenne des distances algébriques X (respectivement Y).

L'instrument ainsi formé par le spectromètre de masse couplé au détecteur sensible en position est appelé VMI : comme énoncé en Section 4.1.2, la mesure du TOF de chaque ion permet de déterminer sa vitesse dans l'axe du spectromètre et la mesure de la position d'impact sur le détecteur donne la vitesse dans les deux autres directions.

4.1.4 | Focalisation temporelle et spatiale

Le fait que les mesures présentées ci-dessus sont des mesures de temps et de position implique la nécessité d'une bonne focalisation temporelle et spatiale des ions sur le détecteur. En effet, la zone d'interaction, définie par l'intersection entre le faisceau projectile et le faisceau cible, possède un volume non nul qui crée une différence de TOF et de position d'impact pour deux ions identiques créés en un lieu différent mais d'énergie cinétique initiale identique. Or, le TOF d'un ion doit dépendre seulement de son rapport masse sur charge et sa position d'impact sur le détecteur ne doit dépendre que sa vitesse initiale. La géométrie du spectromètre a été déterminée lors de son développement de telle sorte à obtenir, par ajustement des tensions appliquées aux électrodes A, B, C et D une focalisation temporelle à l'ordre deux en fonction de la position de formation de l'ion dans le volume d'interaction [RENTENIER, 2004]. L'électrode B est ajustée pour réaliser la focalisation spatiale sur le détecteur, qui est cruciale pour la mesure des vitesses. La meilleure combinaison de tensions, permettant de rendre le TOF et la position d'impact les plus indépendants possibles du volume de la zone d'interaction, est trouvée par simulation *Simion*[®] (Figure 4.6). Par exemple, en fixant le potentiel d'extraction à 400 V, nous obtenons une bonne focalisation spatiale et temporelle pour les potentiels 268 V et -570 V appliqués aux électrodes B et D respectivement, comme illustré dans la partie inférieure de la Figure 4.6. La zone de

collision, encerclée en noir sur la Figure 4.6 est simulée par un volume sphérique de diamètre 2 mm, d'où sont issus les ions. Pour des ions de même charge $q = +1$, de même masse $m = 12$ u.m.a et de vitesse initiale nulle dans l'axe du spectromètre, trois cas sont simulés :

- Jaune : $E_y = 0$ eV
- Rouge : $E_y = 1$ eV
- Vert : $E_y = 2$ eV

L'étude du TOF des ions et de leur position d'impact sur le détecteur dans les différents cas illustre le procédé de focalisation :

Focalisation temporelle : Les marqueurs noirs sur la Figure 4.6 sont des indicateurs de temps : ils apparaissent à la position où se trouve chaque ion toutes les $0,2 \mu\text{s}$. Ces marqueurs montrent que le plan de focalisation temporelle se situe sur le détecteur.

Focalisation spatiale : La comparaison de la position d'impact des ions d'énergie cinétique initiale différente montre que la position d'impact sur le détecteur dépend de la vitesse initiale dans le plan perpendiculaire à l'axe du détecteur (imagerie de vecteur vitesse) mais dépend peu de la position initiale dans la zone d'interaction.

En jouant sur les tensions appliquées aux différentes électrodes nous pouvons favoriser la focalisation spatiale ou la focalisation temporelle, ce qui permet d'adapter l'instrument au type d'expérience que nous voulons réaliser. Pour illustrer les deux modes de focalisation, une simulation a été réalisée sur une série de 5000 ions de même masse m , de même charge q , de vitesse initiale identique (nulle dans l'axe du spectromètre), dont la distribution en position initiale est une gaussienne en trois dimensions



Figure 4.6 | Simulation *Simion*[®] du VMI. Mise en évidence de la focalisation spatiale dépendant de la vitesse initiale et de la focalisation temporelle dépendant du rapport masse sur charge. En jaune : $m = 12$ u.m.a, $q = 1$, $E_y = 0$ eV, en rouge : $m = 12$ u.m.a, $q = 1$, $E_y = 1$ eV, en vert : $m = 22$ u.m.a, $q = 1$, $E_y = 2$ eV. En noir : indicateurs temporels (chaque paquet de points est séparé de $0.2 \mu\text{s}$). Le graphe inférieur montre le profil de potentiels appliqué aux électrodes du spectromètre.

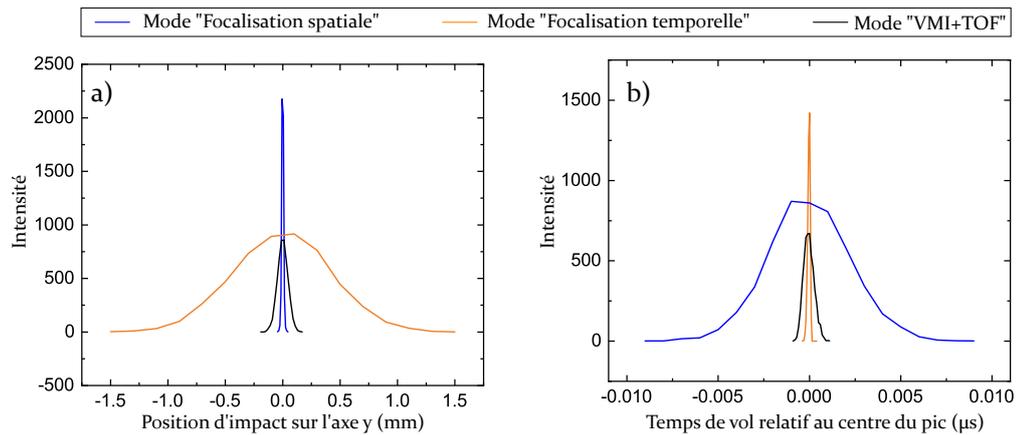


Figure 4.7 | Simulation du profil de position d'impact sur le détecteur **a)** et de TOF **b)** pour un faisceau d'ions identiques (m, q) dans trois configurations différentes des tensions appliquées aux électrodes du spectromètre de masse. Mode "Focalisation spatiale" en bleu : électrode A = 400 V, électrode B = 268 V, électrode D = -800 V. Mode "Focalisation temporelle" en orange : électrode A = 400 V, électrode B = 200 V, électrode D = -800 V. Mode "VMI+TOF" en noir : électrode A = 400 V, électrode B = 268 V, électrode D = -570 V.

de largeur à mi-hauteur 2 mm représentant la zone de collision. Nous relevons la position d'impact de chaque ion sur le détecteur (graphe **a)** sur la Figure 4.7) ainsi que son TOF (graphe **b)** sur la Figure 4.7) et nous réalisons cette simulation dans deux configurations de tensions appliquées aux électrodes du VMI :

- Mode "Focalisation spatiale" : électrode A = 400 V, électrode B = 268 V, électrode D = -800 V (courbes bleues sur la Figure 4.7),
- Mode "Focalisation temporelle" : électrode A = 400 V, électrode B = 200 V, électrode D = -800 V (courbes oranges sur la Figure 4.7). Dans cette configuration, les champs \vec{E}_1 et \vec{E}_2 (Figure 4.1) sont égaux.

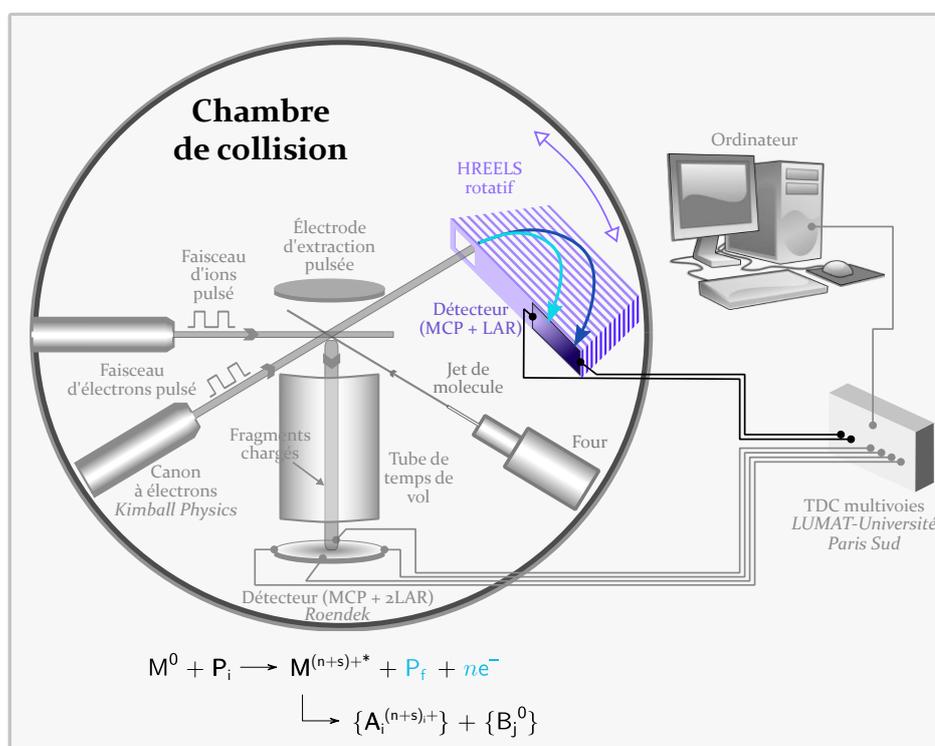
Nous observons ainsi sur le graphe **a)** de la Figure 4.7 que le mode "Focalisation spatiale" (courbe bleue) permet de minimiser la dimension de la zone d'impact des ions sur le détecteur (rappelons que les ions ayant un rapport m/q identique et une vitesse initiale nulle dans l'axe du spectromètre, la largeur du profil de position d'impact ne dépend que du diamètre de la zone de collision, et doit donc être réduit le plus possible). De même, nous observons sur le graphe **b)** de la Figure 4.7 que le mode "Focalisation temporelle" (courbe orange) tel que $\vec{E}_1 = \vec{E}_2$ permet de minimiser la largeur du pic de TOF (de nouveau, les ions étant identiques, seule change la distance qu'ils doivent parcourir due à l'étendue de la zone de collision). En pratique, nous choisirons un des deux modes en fonction de l'expérience réalisée, ou un compromis entre les deux modes (Mode "VMI+TOF", en noir sur la Figure 4.7 : électrode A = 400 V, électrode B = 268 V, électrode D = -570 V) si une bonne résolution en position et en temps est nécessaire. La focalisation joue un rôle important dans la résolution du spectromètre. En effet, moins les pics de TOF seront étalés, plus il sera possible de distinguer deux ions de rapports m/q proches. De même, la mesure des vitesses initiales

dans le plan perpendiculaire à l'axe du spectromètre sera d'autant mieux résolue que la position d'impact sera bien définie. Il existe cependant des sources d'élargissement des pics de TOF :

- la focalisation temporelle nécessite un champ électrique parfaitement homogène dans la zone d'extraction, ce qui n'est pas forcément le cas expérimentalement,
- la dépendance au volume de la zone d'interaction évoquée dans cette section est minimisée mais non annulée,
- la vitesse initiale des ions dans l'axe du spectromètre induit un élargissement du pic.

La résolution expérimentale du spectromètre de masse sera étudiée en Section 5.2.4 .

4.2 | Spectromètre d'électrons haute résolution



Le spectromètre haute résolution de perte d'énergie des électrons (HREELS), est un spectromètre linéaire entièrement développé au laboratoire. Il a pour but la mesure haute résolution de l'énergie :

- des électrons diffusés après l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et le faisceau de molécules neutres,
- des électrons émis suite à l'interaction entre le faisceau de molécules et des ions ou des électrons projectiles.

Cette section présente la géométrie du spectromètre ainsi que son mode de fonctionnement.

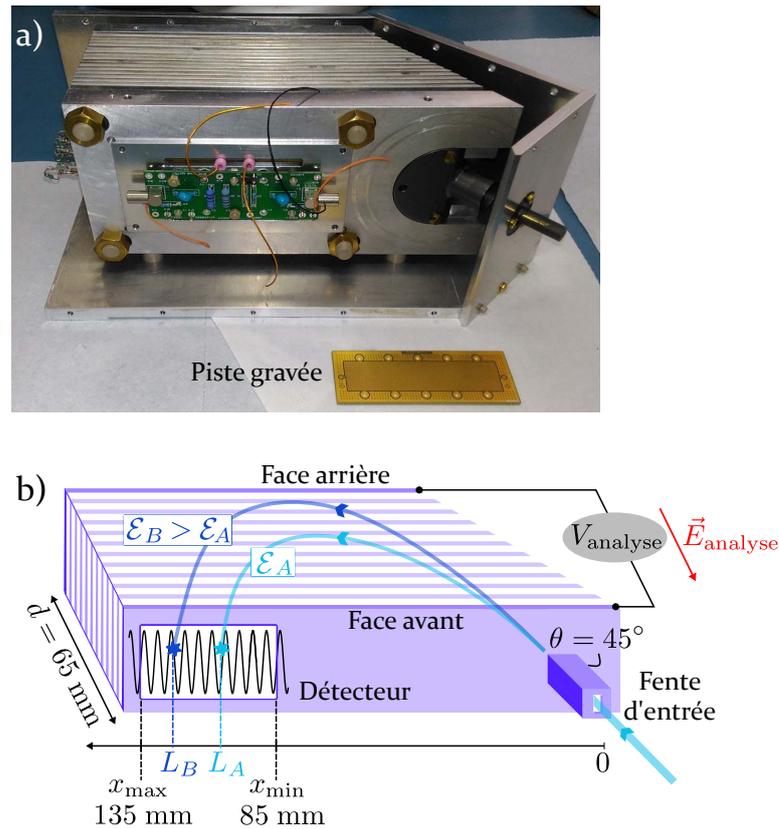


Figure 4.8 | a) Spectromètre d'électrons et détecteur du montage SWEET. b) Géométrie et principe de fonctionnement du spectromètre d'électrons.

4.2.1 | Configuration générale

Le HREELS, présenté en Figure 4.8.a et schématisé en Figure 4.8.b, est constitué de deux électrodes rectangulaires (face avant et face arrière), distantes de $d = 65$ mm, entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V_{analyse} . Entre la face avant et arrière sont disposées régulièrement quinze électrodes intermédiaires qui homogénéisent le champ électrique. L'entrée des électrons dans le spectromètre se fait par un diaphragme de longueur 1,5 cm disposé à un angle $\theta = 45^\circ$ par rapport aux électrodes et une fente d'entrée rectangulaire de largeur $\delta x = 0,2$ mm située sur la face avant. Le détecteur est placé sur la face avant, à l'opposé de la fente d'entrée. Le système de détection est composé de deux galettes de microcanaux rectangulaires disposées en chevrons qui créent une cascade d'électrons secondaires à chaque impact d'électron sur la face d'entrée des galettes. Une LAR (visible hors du spectromètre sur la Figure 4.8.a) est placée en aval. Développée au laboratoire, elle consiste en une piste gravée et un plan de masse, constituant une ligne de transmission de longueur géométrique $\mathcal{L} = 77$ mm. Le support sur lequel est fixée la LAR crée une fenêtre d'impact de longueur $\mathcal{L}_{\text{impact}} = 50$ mm entre x_{min} et x_{max} (partie du détecteur encadrée sur la Figure 4.8.b). Le spectromètre est placé sur un plateau tournant (visible sur la Figure 2.1), découplé du reste des instruments qui sont fixés sur une croix centrale. La mesure de l'énergie des électrons est donc résolue en angle sur une plage de 0 à 90°. Par la suite, l'appellation "plan du détecteur" désigne le plan constitué par l'électrode de la face

avant et "axe du détecteur" désigne l'axe Ox situé dans le plan du détecteur selon la longueur de ce dernier (Figure **4.8.b**).

4.2.2 | Mesure d'énergie et résolution du spectromètre

Les électrons incidents entrent dans le spectromètre avec une énergie cinétique \mathcal{E} . Pour une orientation donnée du spectromètre, seuls les électrons dont la vitesse \vec{v} fait un angle $\theta = 45^\circ$ avec le plan du détecteur sont admis par le capillaire (le spectromètre possède en réalité un angle d'acceptance qui sera évoqué par la suite). La résolution des équations du mouvement indique que la position d'impact L d'un électron d'énergie cinétique \mathcal{E} (en eV) est donnée par :

$$L = \frac{\mathcal{E}}{V_{\text{analyse}}} \times 2d \quad (4.9)$$

où d est la distance entre les deux électrodes constituant la face avant et la face arrière. La position d'impact des électrons sur le détecteur est donc directement proportionnelle à leur énergie cinétique. Comme illustré sur la Figure **4.8.b**, un électron d'énergie \mathcal{E}_A impacte le détecteur à une position L_A , tandis qu'un électron d'énergie $\mathcal{E}_B > \mathcal{E}_A$ impacte le détecteur à une position $L_B > L_A$.

La longueur de la fenêtre d'impact $\mathcal{L}_{\text{impact}}$ de la LAR détermine la plage d'énergie accessible pour un potentiel d'analyse V_{analyse} donné. En effet, la tension d'analyse telle qu'un électron d'énergie \mathcal{E}_0 impacte la LAR en son centre (c'est à dire $L = L_0 = 110$ mm) est donnée par :

$$\frac{\mathcal{E}_0}{V_{\text{analyse}}} = \frac{L_0}{2d} = 0,84 = k_0. \quad (4.10)$$

Sachant que $\mathcal{L}_{\text{impact}} = 50$ mm, l'équation (4.9) donne la plage d'énergie accessible :

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{V_{\text{analyse}}}{2d} \times \mathcal{L}_{\text{impact}} = \frac{\mathcal{E}_0}{2k_0d} \times \mathcal{L}_{\text{impact}} = 0,46 \times \mathcal{E}_0. \quad (4.11)$$

L'énergie minimale (respectivement maximale) accessible correspond à l'énergie d'un électron qui impacte le détecteur en x_{\min} (respectivement x_{\max}). Le potentiel d'analyse devra donc être adapté à la plage d'énergie visée.

Deux éléments intrinsèques à la configuration du HREELS limitent sa résolution :

- La largeur non nulle $\delta x = 0.2$ mm de la fente d'entrée implique que deux électrons de même énergie impactent la LAR à une position différente s'ils ne rentrent pas par le même point dans le spectromètre. Une énergie différente leur est donc attribuée. La différence d'énergie mesurée entre deux électrons entrant par les bords opposés de la fente est donnée par :

$$\delta\mathcal{E} = \frac{\delta x}{2d} \times V_{\text{analyse}}. \quad (4.12)$$

La résolution en énergie est alors donnée par :

$$\frac{\delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} = \frac{\delta x}{2k_0d} = 0,0018. \quad (4.13)$$

Il est à noter que cette valeur est valable seulement au centre de la LAR, correspondant au cas particulier $\mathcal{E}_0 = V_{\text{analyse}} \times k_0$. La résolution du spectromètre dépend donc de la position d'impact sur le détecteur (Table 4.1).

- Pour déterminer l'énergie correspondant à une position d'impact, nous considérons que seuls les électrons dont le vecteur vitesse fait un angle $\theta = 45^\circ$ avec l'axe du détecteur sont admis dans le spectromètre. Or, de part la largeur non nulle de la fente d'entrée $\delta x = 0.2$ mm et la longueur du diaphragme $d_{\text{diaph}} = 1,5$ cm, le spectromètre possède un angle d'acceptance $\delta\theta = 1,5^\circ$ tel que les électrons dont le vecteur vitesse fait un angle compris entre $\theta_1 = 45^\circ + \delta\theta$ et $\theta_2 = 45^\circ - \delta\theta$ par rapport à l'axe du détecteur sont admis dans le spectromètre. L'angle $\theta = 45^\circ$ permet d'annuler, au premier ordre, la dépendance de la position d'impact à l'angle d'incidence. La dépendance en $\delta\theta^2$ donne une résolution en énergie :

$$\frac{\delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} = 2\delta\theta^2 = 0,0014. \quad (4.14)$$

Un résumé des caractéristiques énergétiques et des résolutions du spectromètre pour les positions centrales ($L = L_0$) et extrémales ($L = x_{\text{min}}$ qui correspond au bord intérieur du détecteur et $L = x_{\text{max}}$ qui correspond au bord extérieur du détecteur) est donné en Table 4.1, ainsi qu'une application numérique dans le cas où un potentiel $V_{\text{analyse}} = 100$ V est appliqué entre la face avant et la face arrière du spectromètre. Les incertitudes en énergie ainsi déterminées sont inférieures à la dispersion en énergie initiale des électrons incidents ($\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV, donnée constructeur). C'est donc la résolution intrinsèque du canon qui limite la résolution des mesures.

Table 4.1 | Caractéristiques du spectromètre d'électrons du dispositif SWEET et application numérique pour $V_{\text{analyse}} = 100$ V.

Énergie centrale	$\mathcal{E}_0 = 0,84 \times V_{\text{ana}}$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_0 = 84 \text{ eV} \\ \mathcal{E} \in [64; 103 \text{ eV}] \\ \delta\mathcal{E} = \pm 0,08 \text{ eV} \\ \delta\mathcal{E} = \pm 0,08 \text{ eV} \\ \delta\mathcal{E} = \pm 0,08 \text{ eV} \\ \delta\mathcal{E} = \pm 0,06 \text{ eV} \end{array} \right.$
Plage d'énergie accessible	$\mathcal{E}_0 \pm 0,46/2 \times \mathcal{E}_0$	
Résolution fente d'entrée		
Centre	$\delta\mathcal{E}/\mathcal{E} = 0,0018$	
Bord intérieur	$\delta\mathcal{E}/\mathcal{E} = 0,0025$	
Bord extérieur	$\delta\mathcal{E}/\mathcal{E} = 0,0014$	$V_{\text{ana}} = 100 \text{ V}$
Angle d'acceptance	$\delta\theta = 1,5^\circ$	
	$\delta\mathcal{E}/\mathcal{E} = 0,0014$	

4.3 | Chaîne électronique : pulsation, pré-traitement des signaux et acquisition

La finalité du dispositif SWEET est de réaliser l'ensemble des mesures présentées précédemment (masse et vecteur vitesse des ions formés, énergie des électrons émis

et diffusés) en coïncidence pour chaque évènement d'ionisation. La pulsation des faisceaux projectiles permet de se placer dans un régime de collision unique (au plus une collision par paquet de projectiles). Ainsi, plusieurs ions détectés durant une impulsion proviennent de la fragmentation d'une même molécule. Il est également nécessaire de pulser les tensions d'extraction et de focalisation spatiale du VMI d'une part pour ne pas perturber la trajectoire des projectiles et des électrons émis et, d'autre part, pour extraire en même temps tous les ions formés au cours d'une impulsion, ce qui permet d'annuler l'influence de la largeur temporelle de l'impulsion des projectiles sur la résolution du VMI. L'acquisition des données est également réalisée impulsion par impulsion, ce qui permet de classer les évènements de collision en fonction du nombre d'ions détectés :

- les évènements 1STOP au cours desquels un unique ion est détecté (correspondant majoritairement à la simple ionisation de la molécule cible),
- les évènements 2STOP au cours desquels exactement deux ions sont détectés en corrélation (fragmentation d'un dication avec séparation de charge),
- plus généralement, les évènements i STOP, au cours desquels exactement i ions sont détectés.

Cette section présente la chaîne électronique utilisée pour la synchronisation des signaux de commande et de l'acquisition des données.

4.3.1 | Commandes de pulsation - Chronologie et contraintes de durée

La Figure 4.9 est une représentation schématique de la chaîne électronique qui contrôle la synchronisation :

- de la pulsation des faisceaux d'électrons et d'ions et des commandes d'extraction et de focalisation du VMI (partie basse de la Figure 4.9),
- du pré-traitement des signaux de sortie avant l'enregistrement (partie haute de la Figure 4.9),
- du déclenchement de l'acquisition (encart à droite de la Figure 4.9).

La Figure 4.10 présente la chronologie des signaux de commande :

- ① Un signal carré $f(t)$ de fréquence désirée (≈ 35 kHz), créé par un générateur de fonctions, est envoyé en entrée d'un boîtier logique *ORTEC*[®] *CO4020* qui gère le déclenchement et la chronologie des différentes commandes.
- ② A chaque impulsion du signal $f(t)$, des signaux de type TTL sont créés par le boîtier logique et sont envoyés :
 - d'une part, soit à la grille du canon à électrons via le circuit de pulsation (Section 3.2.3), soit aux pulsateurs de la ligne d'ions (Section 3.3), suivant le projectile utilisé,

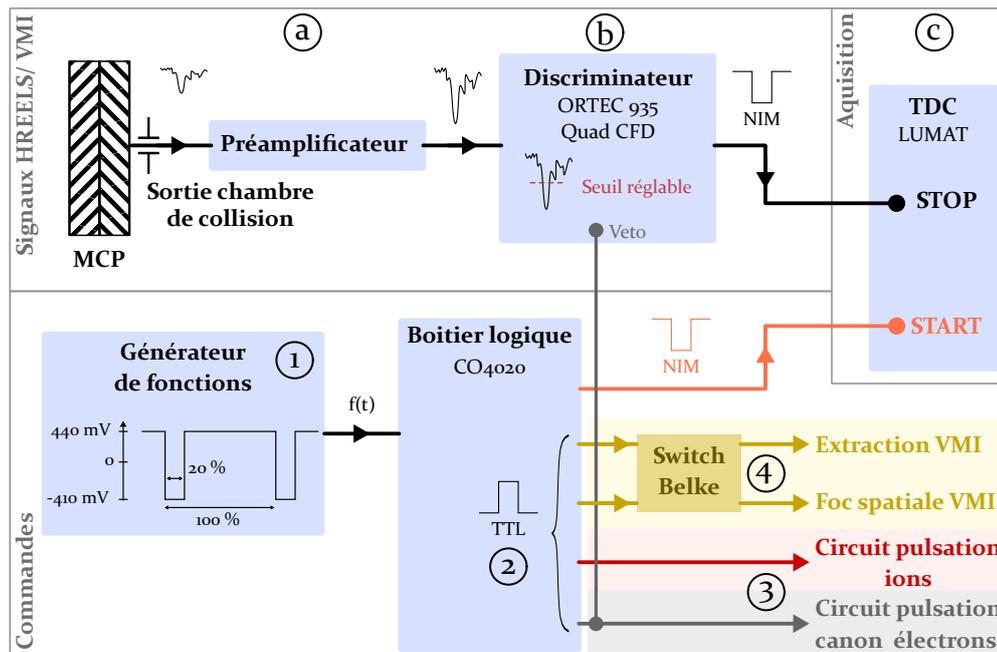


Figure 4.9 | Schéma de la chaîne électronique permettant la création des commandes de pulsation, le pré-traitement des signaux de sortie et le déclenchement de l'acquisition.

- d'autre part (après délai éventuel), aux switches *Belke*[®] qui commandent la pulsation des tensions d'extraction et de focalisation spatiale du VMI (électrodes A et B, Section 4.1).
- ③ L'émission du paquet d'électrons est déclenchée par le front montant du signal TTL et arrive au niveau de la zone de collision en environ 80 ns. Ce délai prend en compte le temps de réaction du circuit de pulsation et le temps de propagation des électrons. De même, l'émission du paquet d'ions est déclenchée par le front montant de la commande TTL.
- ④ Les impulsions d'extraction et de focalisation doivent être déclenchées après le passage des projectiles (électrons ou ions) dans la zone de collision, pour ne pas perturber leur trajectoire. Cependant, l'extraction des ions produits à la suite de l'interaction entre la molécule neutre et le projectile doit avoir lieu rapidement après leur formation, afin qu'ils ne parcourent pas, sous l'influence de leur vitesse, une distance qui risquerait de les faire sortir de la zone de détection du VMI. Ceci aurait pour conséquence :
- d'une part, de réduire l'efficacité globale de détection des ions formés, en limitant les vitesses détectables,
 - d'autre part, si lors de la fragmentation avec séparation de charge du dication moléculaire $M^{2+} \rightarrow A^+ + B^+ + C$, l'un des deux ions émis n'est pas détecté alors l'évènement sera comptabilisé comme un évènement 1STOP, au cours duquel un seul ion est détecté, et non pas comme un évènement 2STOP correspondant à la fragmentation avec séparation de charge d'un dication.

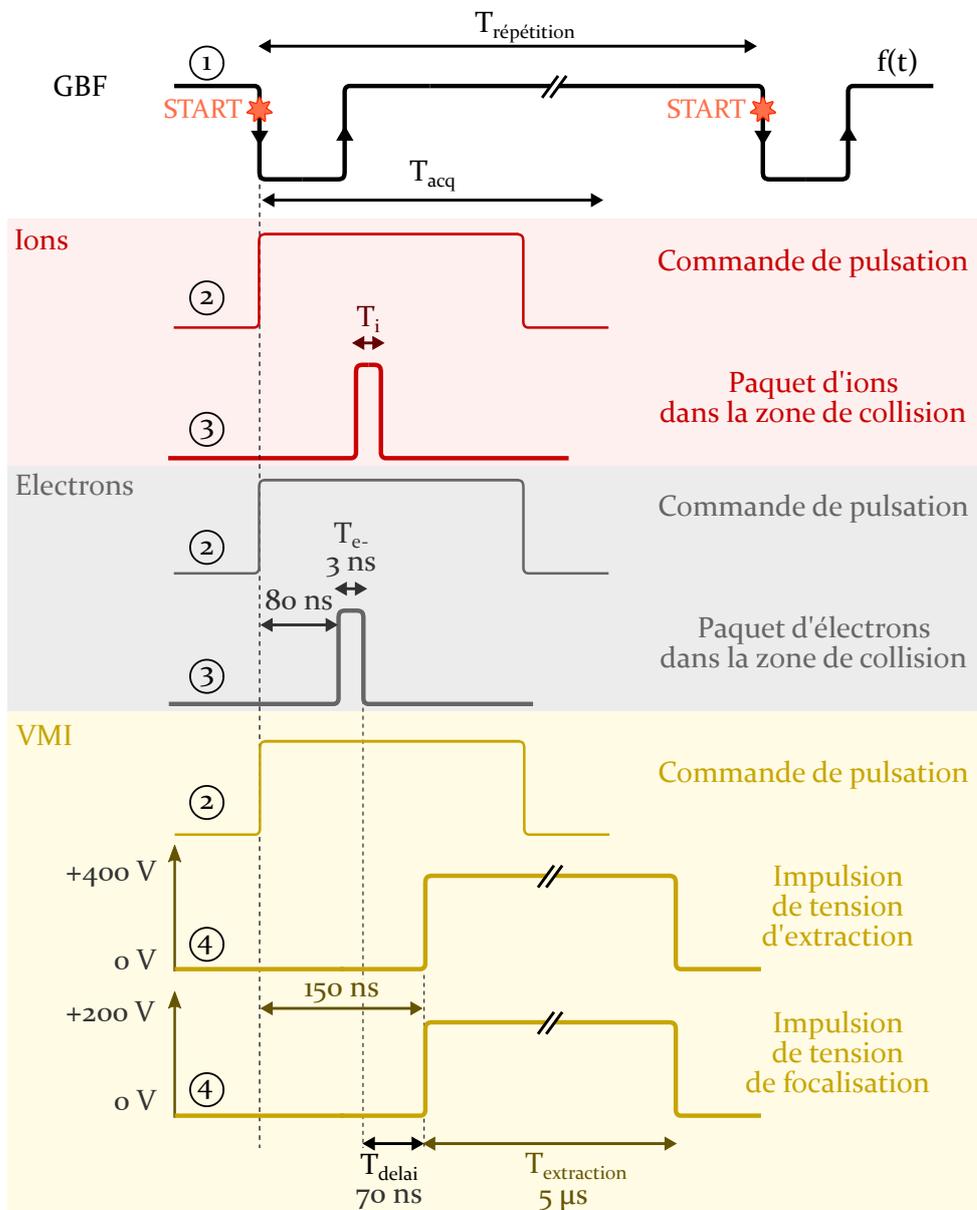


Figure 4.10 | Chronogramme des signaux de commande pour la pulsation du faisceau d'électrons ou d'ions et des tensions d'extraction et de focalisation du VMI. Le signal carré émis par le GBF ① contrôle les commandes de pulsation ② des ions (en rouge), des électrons (en gris) et des potentiels d'extraction et de focalisation du VMI (en jaune), ainsi que le déclenchement (START) d'une acquisition par impulsion.

Typiquement, le signal de tension d'extraction/focalisation est déclenché 150 ns après le front montant de la commande TTL (soit 70 ns après le passage du paquet d'électrons dans la zone de collision) avec un temps de montée d'environ 15 ns. Dans ces conditions, un ion d'énergie cinétique 2 eV et de masse $m = 50$ u.m.a parcourra une distance de 0,2 mm avant le déclenchement de l'extraction, ce qui est négligeable devant le diamètre d'ouverture des électrodes (38 mm, voir Section 4.1.1). La durée $T_{\text{extraction}}$ d'application de la tension d'extraction et de focalisation est déterminée par la nécessité de soumettre les ions à un champ constant lors de leur accélération : la durée d'application de la tension d'extraction et de focalisation doit alors être supérieure au temps nécessaire à l'ion pour atteindre le tube de temps de vol où il n'est soumis à aucun champ. En se plaçant en mode "Focalisation temporelle" pour le VMI ($V_A = 400$ V, $V_B = 200$ V, $V_D = -800$ V, voir Section 4.1.4), un ion de masse $m = 100$ u.m.a et de charge $q = +1$ met un temps égal à 1,5 μs pour atteindre la zone de vol libre (Section 4.1.2, équation (4.1)). La durée d'application des tensions d'extraction et de focalisation est fixée à $T_{\text{extraction}} = T_{\text{foc}} = 5$ μs par sécurité.

4.3.2 | Pré-traitement des signaux en sortie des détecteurs

Les signaux de sortie des lignes à retard du TOF-MS/VMI et du HREELS nécessitent un pré-traitement (partie haute de la Figure 4.9) avant l'acquisition (encart à droite de la Figure 4.9) par le convertisseur temps-numérique (TDC).

- (a) En sortie de LAR du TOF-MS/VMI et du HREELS, les signaux sont des pics négatifs de très faible amplitude (de l'ordre du mV). Ils passent donc par un étage de pré-amplification (développé au laboratoire) dès la sortie de la chambre de collision.
- (b) Les signaux sont également bruités. Ils sont donc envoyés en entrée d'un discriminateur (*Ortec[®] 935 Quad CFD*) dont le seuil, réglable indépendamment pour chaque voie d'entrée, permet de s'affranchir du bruit. En pratique, le seuil est réglé pour que le discriminateur ne soit sensible à aucun signal lorsque la source de projectiles est éteinte. De plus, un veto, applicable au discriminateur, permet d'occulter le bruit engendré par les commandes de pulsation.
- (c) L'acquisition des signaux est réalisée par un TDC muni de seize voies d'entrées développé par la fédération Lumière Matière de l'Université Paris Sud. Il convertit le temps d'arrivée de chaque signal en donnée numérique. Un signal de type fast-NIM (Nuclear Instrumentation Module, -0,8 V, 10 ns, temps de montée ≈ 2 ns), déclenché par le premier front (descendant) de chaque impulsion du signal $f(t)$, est envoyé sur l'entrée START du TDC (Figures 4.9 et 4.10), ce qui détermine le début de chaque acquisition. Une acquisition, qui correspond à l'enregistrement des signaux de sortie des lignes à retard, est ainsi réalisée pour chaque impulsion du signal de commande $f(t)$, et donc pour chaque paquet d'ions ou d'électrons projectiles. En sortie de discriminateur les signaux de type NIM déclenchés par le front descendant des signaux expérimentaux sont envoyés en entrée STOP du TDC multivoies (une voie pour chaque extrémité de LAR). Le TDC décompose le temps en canaux de 120 ps et enregistre pendant un temps réglable T_{acq} le temps d'arrivée de chaque signal STOP par rapport au signal START (la signification

physique des données temporelles enregistrées est explicitée dans le Chapitre 5). Le temps T_{acq} est déterminé par le TOF de l'ion le plus lourd (typiquement 10 μs). L'information du START est conservée dans les fichiers finaux, ce qui permet l'enregistrement des données impulsion par impulsion. Ce mode d'enregistrement est appelé "mode liste".

Conclusion : Systèmes de mesures du dispositif SWEET

Deux types de spectrométries sont utilisées dans le dispositif SWEET : la spectrométrie de masse par temps de vol et la spectrométrie d'électrons.

Le TOF-MS/VMI donne accès, pour chaque ion détecté :

- au rapport masse sur charge, permettant ainsi de l'identifier,
- à son vecteur vitesse initial, apportant ainsi des pistes pour la compréhension de la dynamique de fragmentation.

La configuration à trois champs permet une focalisation temporelle et spatiale des ions sur le détecteur. Ainsi, les mesures ne dépendent pas du volume de la zone d'interaction ce qui améliore la résolution en masse et en vitesse du spectromètre.

Le HREELS permet, par la mesure de la position d'impact des électrons sur le détecteur, de déterminer leur énergie. Le potentiel d'analyse appliqué aux électrodes du spectromètre donne accès à une plage d'énergie de plusieurs électronvolts autour de l'énergie centrale. La résolution intrinsèque du spectromètre est fixée par la dimension de la fente d'entrée et l'angle d'incidence des électrons. Le fait que le spectromètre soit placé sur un plateau tournant permet de réaliser des mesures résolues en angle.

L'ensemble des signaux de commande (pulsation des tensions et déclenchement de l'acquisition) est synchronisé par un unique signal périodique pulsé (typiquement 35 kHz). La chronologie des signaux de commande (retards relatifs et durée), imposée par les contraintes expérimentales, est gérée par le boîtier logique *CO 4020*. Après amplification et discrimination des signaux de sortie des détecteurs, les données temporelles provenant des deux extrémités de chaque LAR sont enregistrées impulsion par impulsion via le TDC. Les données provenant de chaque collision sont donc accessibles individuellement.

5 | Traitement et analyse des données - Tests de fonctionnement

Sommaire

- 5.1 Signaux de sortie d'une ligne à retard** 80
- 5.2 TOF-MS/VMI** 80
 - 5.2.1 Spectre de temps de vol et calibration en masse 81
 - 5.2.2 Détermination du vecteur vitesse 82
 - 5.2.3 Cartes de corrélation 83
 - 5.2.4 Application : fragmentation du CO_2 par impact d'électrons 87
- 5.3 HREELS** 93
 - 5.3.1 Mesure de l'énergie 94
 - 5.3.2 Calibration 94
 - 5.3.3 Durée effective du paquet d'électrons 97
 - 5.3.4 Application : mesure des premiers états excités de l'He par perte d'énergie des électrons. 97

Ce chapitre présente comment les données d'intérêt (masse et vitesse des ions produits et énergie des électrons émis et diffusés) sont extraites des données temporelles enregistrées par le TOF-MS/VMI et le HREELS. Le traitement des données est illustré par deux cas simples qui ont constitué les premiers tests du dispositif : la fragmentation du CO_2 par impact d'électrons à 200 eV pour le TOF-MS/VMI et la mesure de l'énergie d'excitation de l'He via la perte d'énergie des électrons incidents pour le HREELS.

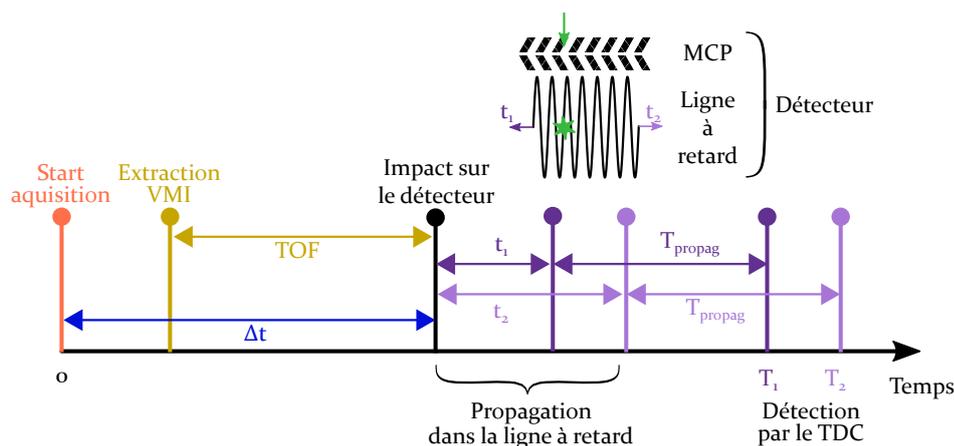


Figure 5.1 | Chronogramme récapitulatif des temps mis en jeu entre le déclenchement de l'acquisition et la réception des signaux par le TDC.

5.1 | Signaux de sortie d'une ligne à retard

Comme évoqué dans le chapitre précédent (Section 4.3.2), le temps enregistré pour chaque extrémité de LAR correspond au temps écoulé entre le déclenchement de l'acquisition et la réception des signaux par le TDC. Pour les deux extrémités des lignes à retard constituant les détecteurs du TOF-MS/VMI et du HREELS, ce temps se décompose chronologiquement de la façon suivante, illustrée sur la Figure 5.1 :

$$T_1 = \Delta t + t_1 + T_{\text{propag}} \quad (5.1)$$

$$T_2 = \Delta t + t_2 + T_{\text{propag}} \quad (5.2)$$

Avec :

Δt le temps entre le début de l'acquisition et l'instant d'impact sur le détecteur,

t_i le temps de propagation du signal dans la LAR, du point d'impact à l'extrémité i : $t_1 = x/v_{\text{LAR}}$ et $t_2 = (\mathcal{L} - x)/v_{\text{LAR}}$,

T_{propag} le temps de propagation dans les câbles, de la sortie de la LAR à la détection par le TDC.

5.2 | TOF-MS/VMI

Pour le TOF-MS/VMI, cette section présente dans un premier temps les méthodes donnant, à partir des données temporelles issues des LAR :

- le TOF des ions et la calibration en masse du spectromètre pour remonter au rapport m/q des ions détectés,
- le vecteur vitesse des ions détectés.

La suite de cette section expose la façon dont les données sont exploitées pour obtenir des informations sur la dynamique de fragmentation de la molécule suite à son ionisation par le projectile.

5.2.1 | Spectre de temps de vol et calibration en masse

Pour le TOF-MS/VMI, le temps Δt (équations (5.1) et (5.2)) se décompose en :

$$\Delta t = \Delta t_{\text{ext}} + TOF \quad (5.3)$$

où Δt_{ext} est le temps entre le déclenchement de l'acquisition et l'extraction des ions et TOF est le temps de vol des ions, entre leur extraction et l'instant d'impact sur le détecteur (en jaune sur la Figure 5.1). Les temps enregistrés pour chaque ion, provenant de chaque extrémité des LAR, s'expriment donc comme :

$$T_{x1} = \Delta t_{\text{ext}} + TOF + x/v_{\text{LAR}} + T_{\text{propag}} \quad (5.4)$$

$$T_{x2} = \Delta t_{\text{ext}} + TOF + (\mathcal{L} - x)/v_{\text{LAR}} + T_{\text{propag}}. \quad (5.5)$$

pour la LAR dans la direction x et :

$$T_{y1} = \Delta t_{\text{ext}} + TOF + y/v_{\text{LAR}} + T_{\text{propag}} \quad (5.6)$$

$$T_{y2} = \Delta t_{\text{ext}} + TOF + (\mathcal{L} - y)/v_{\text{LAR}} + T_{\text{propag}}. \quad (5.7)$$

pour la LAR dans la direction y . La demi-somme des temps mesurés pour un ion sur une LAR s'écrit alors :

$$\frac{T_1 + T_2}{2} = TOF + C \quad (5.8)$$

où $C = \Delta t_{\text{ext}} + \mathcal{L}/v_{\text{LAR}} + T_{\text{propag}}$ est une constante de l'expérience prenant en compte le délai entre le déclenchement de l'acquisition et l'émission des ions, la longueur de la LAR et la propagation des signaux dans les câbles. Ainsi, la demi-somme des temps mesurés pour chaque ion sur une LAR est une fonction linéaire du TOF dont l'ordonnée à l'origine est une constante de l'expérience. On construit alors un histogramme du nombre d'ions détectés dont $(T_{x1} + T_{x2})/2$ (ou $(T_{y1} + T_{y2})/2$ ou encore $(T_{x1} + T_{x2} + T_{y1} + T_{y2})/4$) est compris dans un intervalle δT . Le choix du pas de temps δT , qui est un multiple de la résolution du TDC (120 ps), résulte d'un compromis entre une bonne résolution temporelle du spectre (séparation des pics correspondants à des ions de masses consécutives) et un taux de comptage significatif dans chaque intervalle. Comme le montre l'expression du TOF d'un ion de rapport masse sur charge m/q et de vitesse initiale v_{0z} dans l'axe du spectromètre (équation (4.5) et plus généralement Sections 4.1.2 et 4.1.4), nous obtenons ainsi un spectre dont chaque pic correspond à un rapport m/q donné. Pour les ions dont le rapport m/q est connu on relève les temps $(T_1 + T_2)/2|_{\text{pic}}$ correspondant au sommets des pics qui sont donnés, d'après les équations (4.5) et (5.8), par :

$$\frac{T_1 + T_2}{2} \Big|_{\text{pic}} = A \sqrt{\frac{m}{q}} + C. \quad (5.9)$$

La constante C est alors déterminée par ajustement affine de l'équation (5.9). Ainsi, pour tout spectre mesuré, nous obtenons le TOF des ions et leur rapport masse sur charge à partir des temps mesurés, de la façon suivante :

$$\frac{m}{q} = \left[\frac{1}{A} \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \Big|_{\text{pic}} - C \right) \right]^2 \quad (5.10)$$

$$TOF = \frac{T_1 + T_2}{2} - C. \quad (5.11)$$

Cette calibration est valable pour toute molécule cible et tout projectile, indépendamment de l'énergie de ce dernier. Les coefficients de la fonction affine dépendent par contre des tensions appliquées aux électrodes du TOF-MS/VMI, de la résolution du TDC et des paramètres expérimentaux inclus dans la constante C . La calibration, pour une configuration expérimentale donnée, peut donc être réalisée à partir d'un cas simple déjà étudié dans la littérature, telle que la fragmentation du CO_2 par impact d'électrons présentée en Section 5.2.4.

5.2.2 | Détermination du vecteur vitesse

Une fois que le TOF de chaque ion détecté est déterminé par la relation (5.11) et associé à un rapport m/q par la relation (5.10), la vitesse initiale de l'ion dans l'axe du spectromètre est donnée par :

$$v_{0z} = (T_0 - TOF) \frac{V_{AB}}{d_{AB}} \frac{q}{m} \quad (5.12)$$

où T_0 est le temps au centre du pic de TOF de l'ion de rapport masse sur charge m/q et V_{AB} et d_{AB} sont la différence de potentiel et la distance entre les électrodes A et B du spectromètre de masse (Figure 4.1).

La détermination des vitesses dans les deux autres directions x et y perpendiculaires à l'axe du spectromètre se fait par la mesure de la position d'impact de l'ion sur la LAR correspondante (Section 4.1.3). Les équations (5.4) et (5.5), conduisent à :

$$\frac{T_{2x} - T_{1x}}{2} = \frac{t_{2x} - t_{1x}}{2} = \frac{|\mathcal{L}/2 - x|}{v_{LAR}} = \frac{X + x_0}{v_{LAR}} \quad (5.13)$$

$$\text{et} \quad \frac{T_{2y} - T_{1y}}{2} = \frac{t_{2y} - t_{1y}}{2} = \frac{|\mathcal{L}/2 - y|}{v_{LAR}} = \frac{Y + y_0}{v_{LAR}} \quad (5.14)$$

où $X + x_0$ (respectivement $Y + y_0$) est la position d'impact de l'ion sur la face d'entrée des MCP, selon l'axe x (respectivement y) (Section 4.1.3 et plus précisément la Figure 4.5). La Figure 5.2 montre la reconstruction, à partir des équations (5.13) et (5.14), de la position d'impact de l'ensemble des ions détectés lors de l'interaction d'un jet d'hydantoïne avec un faisceau d'électrons ($\mathcal{E} = 100$ eV). L'image des MCP cylindriques, de diamètre 40 mm, est bien reproduite. À partir des temps mesurés à chaque extrémité des LAR, la vitesse d'un ion dans le plan perpendiculaire à l'axe du spectromètre s'obtient par :

$$v_{0x} = \frac{X}{TOF} = \left(\frac{T_{2x} - T_{1x}}{2} v_{LAR} - x_0 \right) \frac{1}{TOF} \quad (5.15)$$

$$\text{et} \quad v_{0y} = \frac{Y}{TOF} = \left(\frac{T_{2y} - T_{1y}}{2} v_{LAR} - y_0 \right) \frac{1}{TOF} \quad (5.16)$$

où x_0 et y_0 sont pris comme les moyennes des distances $X + x_0$ et $Y + y_0$ respectivement.

Connaissant les composantes v_{0x} , v_{0y} et v_{0z} de chaque ion détecté, il est possible de remonter à l'énergie cinétique emportée par chaque ion après l'interaction :

$$E_k = \frac{1}{2} m (v_{0x}^2 + v_{0y}^2 + v_{0z}^2). \quad (5.17)$$

Ainsi, les données temporelles enregistrées donnent accès au vecteur vitesse complet de chaque ion détecté, ainsi qu'à son énergie cinétique.

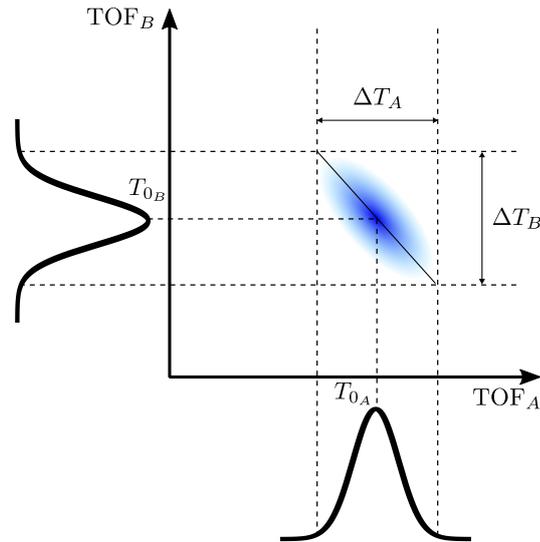


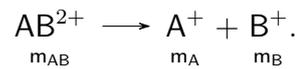
Figure 5.3 | Schématisation d'un îlot de corrélation entre les ions A^+ et les ions B^+ .

dans l'axe du détecteur. On a alors, selon l'équation (4.5) :

$$\mathcal{P} = -\frac{\Delta T_B}{\Delta T_A} \quad (5.18)$$

$$= -\frac{|p_B|}{|p_A|} \quad (5.19)$$

où p_N est la quantité de mouvement du fragment N^+ . La pente \mathcal{P} d'un îlot de corrélation renseigne sur la dynamique de fragmentation [ELAND, 1991]. Prenons, dans un premier temps, le cas d'une fragmentation à deux corps avec séparation de charge du type :

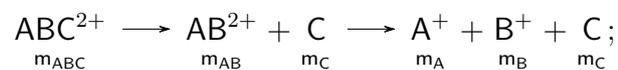


La molécule AB^{2+} est supposée initialement immobile. Après fragmentation, les ions se séparent avec une vitesse opposée sous l'effet de la répulsion coulombienne. La conservation de la quantité de mouvement conduit à :

$$\begin{aligned} |p_{AB}| = 0 &\Rightarrow |p_A| = |p_B| \\ &\Leftrightarrow \mathcal{P} = -1. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Prenons maintenant le cas d'une fragmentation à trois corps avec émission d'un fragment neutre sans énergie cinétique supplémentaire (l'énergie cinétique des fragments est majoritairement due à la répulsion coulombienne entre fragments chargés). On distingue trois étapes intermédiaires possibles de fragmentation :

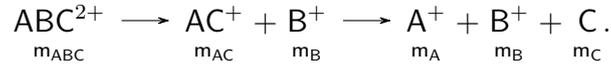
1. Émission initiale du fragment neutre puis séparation des charges par répulsion électrostatique :



En supposant $|p_C| = 0$, cette fragmentation est équivalente à une fragmentation à deux corps et la pente est donnée par :

$$\mathcal{P} = -1. \quad (5.21)$$

2. Séparation de charge initiale par répulsion électrostatique, le fragment neutre reste dans un premier temps lié au fragment léger :



Par conservation de la quantité de mouvement on a : $|p_{AC}| = |p_B|$ (pour la première étape) et $|p_{AC}| = |p_A| + |p_C| \Leftrightarrow v_{AC} = v_A = v_C$ (pour la seconde étape). On a alors :

$$\begin{aligned} \frac{|p_B|}{|p_A|} &= \frac{|p_B|}{m_A v_A} = \frac{|p_B|}{m_A v_{AC}} \quad \text{car } v_{AC} = v_A \\ &= \frac{|p_B| m_{AC}}{m_A m_{AC} v_{AC}} \\ &= \frac{|p_B|}{|p_{AC}|} \frac{m_{AC}}{m_A}. \end{aligned}$$

Ainsi, par égalité des quantités de mouvement, on a :

$$\mathcal{P} = -\frac{m_{AC}}{m_A}. \quad (5.22)$$

3. Séparation de charge initiale par répulsion électrostatique, le fragment neutre reste dans un premier temps lié au fragment lourd :



Par conservation de la quantité de mouvement on a : $|p_A| = |p_{BC}|$ (pour la première étape) et $|p_{BC}| = |p_B| + |p_C| \Leftrightarrow v_{BC} = v_B = v_C$ (pour la seconde étape). Il vient alors :

$$\begin{aligned} \frac{|p_B|}{|p_A|} &= \frac{m_B v_B}{|p_A|} = \frac{m_B v_{BC}}{|p_A|} \quad \text{car } v_{BC} = v_B \\ &= \frac{m_B m_{BC} p_{AC}}{m_{BC} |p_A|} \\ &= \frac{|p_{BC}|}{|p_A|} \frac{m_B}{m_{BC}}. \end{aligned}$$

Ainsi, par égalité des quantités de mouvement, on a :

$$\mathcal{P} = -\frac{m_B}{m_{BC}}. \quad (5.23)$$

En conclusion, lorsque la fragmentation a lieu avec l'émission d'un fragment neutre non détecté, la détermination de la pente de l'îlot correspondant donne des indications sur :

- la chronologie de la fragmentation : l'émission du neutre a lieu avant ou après la séparation de charge,
- la géométrie des fragments : savoir que le fragment neutre est lié au fragment lourd ou au fragment léger permet de lever des incertitudes si plusieurs fragmentations au sein de la molécule peuvent mener à la corrélation des fragments de rapport masse sur charge m_A/q_A et m_B/q_B .

Ces informations déduites des données expérimentales seront comparées aux chemins énergétiques de fragmentation calculés théoriquement (Chapitre 7).

Vitesse du fragment neutre Lors de l'étude sur la pente des îlots, nous avons supposé que le fragment neutre est émis sans quantité de mouvement supplémentaire. Il est cependant possible qu'une partie de l'énergie cinétique soit transmise au fragment neutre. La quantité de mouvement globale reste quant à elle conservée :

$$\vec{p}_{ABC} = \vec{p}_A + \vec{p}_B + \vec{p}_C = \vec{0} \quad (5.24)$$

Par la mesure de la vitesse de chaque ion détecté, il est alors possible de déduire la vitesse réelle du fragment neutre (en supposant qu'il n'y a pas de fragmentation supplémentaire) :

$$v_C = -\frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_C} \quad (5.25)$$

Ainsi, il est possible d'obtenir des informations sur le fragment neutre même si celui-ci n'est pas détecté.

Évènements de corrélation fortuits La construction des cartes de corrélation suppose que deux ions détectés lors d'un même paquet de projectiles proviennent effectivement d'une seule fragmentation. Or, il est possible que des évènements 2STOP fortuits soient détectés. Les deux ions proviennent alors de deux interactions projectile/cible distincts ayant eu lieu au cours d'une même impulsion et non pas de la fragmentation d'une même molécule. Sur les cartes de corrélation, ces évènements se traduisent par la présence d'îlots impliquant le cation de la molécule cible non fragmentée et/ou par des lignes horizontales et verticales au niveau des fragments majoritaires. Le cas échéant, il est nécessaire de réaliser un traitement numérique préalablement à l'analyse des données, dans le but de supprimer les évènements fortuits. La probabilité d'observer un évènement 2STOP est donnée par :

$$P_{\text{obs}}(2\text{STOP}) = P_{\text{vrai}}(2\text{STOP}) + P(1\text{STOP et } 1\text{STOP}) \quad (5.26)$$

$$= P_{\text{vrai}}(2\text{STOP}) + P(1\text{STOP}) \times P(1\text{STOP}) \quad (5.27)$$

où $P_{\text{vrai}}(2\text{STOP})$ est la probabilité d'un évènement 2STOP réel, $P(1\text{STOP et } 1\text{STOP})$ est la probabilité que deux évènements 1STOP aient lieu au cours d'une même impulsion et $P(1\text{STOP})$ est la probabilité d'un évènement 1STOP (les évènements 1STOP

sont indépendants). Le spectre 2STOP observé $d^2 N_{\text{obs}}^{(2)}/dT^2$, c'est-à-dire le nombre d'évènements détectés dans la surface élémentaire $dT \times dT$, est alors donné par :

$$\frac{d^2 N_{\text{obs}}^{(2)}}{dT^2} = \frac{d^2 N_{\text{vrai}}^{(2)}}{dT^2} + \alpha \frac{dN^{(1)}}{dT} \times \frac{dN^{(1)}}{dT} \quad (5.28)$$

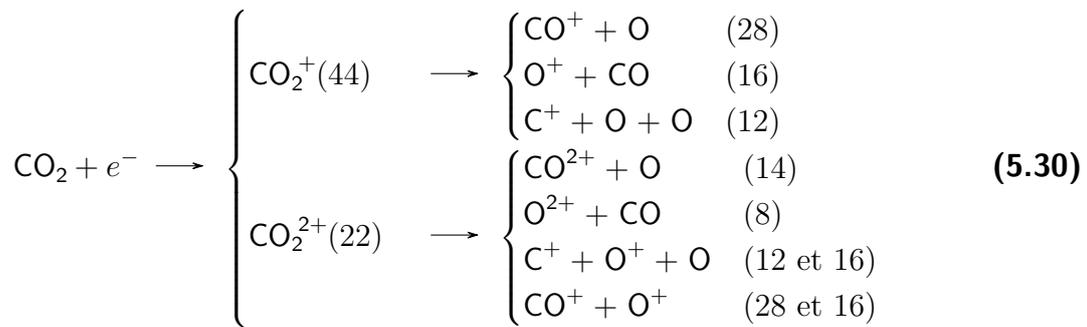
où $dN_{\text{vrai}}^{(2)}$ est le nombre d'évènements 2STOP réels dans la surface élémentaire $dT \times dT$, et $dN^{(1)}$ est le nombre d'évènements 1STOP détectés dans l'intervalle dT . Le spectre de 2STOP réels est alors :

$$\frac{d^2 N_{\text{vrai}}^{(2)}}{dT^2} = \frac{d^2 N_{\text{obs}}^{(2)}}{dT^2} - \alpha \frac{dN^{(1)}}{dT} \times \frac{dN^{(1)}}{dT} \quad (5.29)$$

Nous cherchons alors la constante α , idéalement nulle, en annulant des îlots que nous savons fortuits, impliquant la molécule initiale non fragmentée.

5.2.4 | Application : fragmentation du CO_2 par impact d'électrons

Afin d'illustrer la méthode de calibration en masse du spectromètre ainsi que l'exploitation des données, cette section présente l'exemple de la fragmentation du CO_2 suite à l'ionisation par impact d'électrons à 200 eV. Les potentiels du TOF-MS/VMI sont réglés en mode "Focalisation temporelle" (Section 4.1.4). L'énergie des électrons est choisie bien supérieure à l'énergie de première et seconde ionisations du CO_2 ($13,79 \pm 0,05$ eV et $37,2 \pm 0,5$ eV respectivement [MÄRK et al., 1978]). Nous détecterons donc, à l'issue de l'interaction, des ions provenant de la fragmentation du cation CO_2^+ et du dication CO_2^{2+} . Ces fragmentations sont récapitulées ci-dessous, associées au rapport m/q des ions produits :



Calibration en masse et résolution du spectromètre Le spectre de fragmentation du CO_2 étant connu [MÄRK et al., 1978 ; MORETTO-CAPELLE et al., 2000 ; KING et al., 2008], les données sont dans un premier temps exploitées pour réaliser la calibration en masse du spectromètre. Je me concentre ici sur la direction x mais la calibration peut également être réalisée en exploitant les deux directions. La Figure 5.4 présente l'histogramme du nombre d'ions dont $(T_{x1} + T_{x2})/2$ se situe dans un intervalle défini par $[n\delta T; (n+1)\delta T]$. Les pics sont identifiés en s'appuyant sur la littérature. On note la présence d'eau résiduelle (H_2O , 18 u.m.a) dans le spectre. La valeur centrale $(T_1 + T_2)/2|_{\text{pic}}$ de chaque pic identifié est relevée et tracée en fonction de la racine carrée du rapport

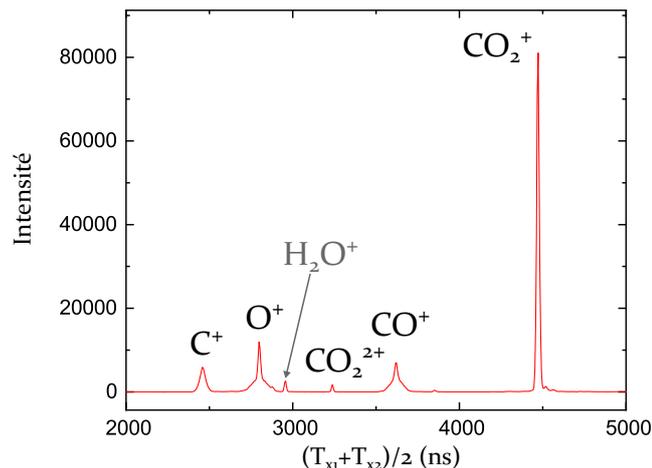


Figure 5.4 | Histogramme des valeurs de $(T_{x1} + T_{x2})/2$ obtenues après interaction d'un faisceau de CO_2 gazeux et d'un faisceau pulsé d'électrons d'énergie 200 eV. Chaque pic est associé à l'ion correspondant.

masse sur charge correspondant. Les résultats sont présentés en Figure 5.5. Comme prédit par l'équation (5.9), le graphe est parfaitement modélisé par une fonction affine (en rouge sur la Figure 5.5) dont les coefficients permettent de calibrer en TOF et en masse tout spectre réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (Section 5.2.1). Nous obtenons alors le spectre de TOF calibré en masse des ions issus de l'ionisation et de la fragmentation du CO_2 par impact d'électrons à 200 eV, présenté en Figure 5.6. A partir du spectre de TOF, il est possible de déterminer la résolution en m/q du spectromètre. En effet, les pics ayant une largeur à mi-hauteur ΔT_{pic} non nulle, on estime qu'il est possible de distinguer deux pics de TOF voisins T_0 et $T_0 + \Delta \text{TOF}$ (considérés de même largeur) si $\Delta \text{TOF} \geq \Delta T_{\text{pic}}$. La résolution en masse sur charge du spectromètre est alors donnée, à partir de l'équation (4.3), par :

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = 2 \frac{\Delta \text{TOF}}{T_0} = 2 \frac{\Delta T_{\text{pic}}}{T_0} \quad (5.31)$$

$\Delta \mu$ est alors la plus petite différence de rapport masse sur charge détectable telle que l'on peut résoudre les pics correspondants à $\mu = m/q$ et $\mu \pm \Delta \mu$. On prend l'exemple, dans les données présentées précédemment, des pics correspondant aux ions C^+ (12 u.m.a) et CO_2^+ (44 u.m.a). Les valeurs de la résolution en masse déduite de la largeur des pics sont données dans la Table 5.1.

Table 5.1 | Détermination expérimentale de la résolution en masse du spectromètre pour deux pics issus de l'ionisation et de la fragmentation de la molécule de CO_2

Ion	C^+ (12 u.m.a)	CO_2^+ (44 u.m.a)
ΔT_{pic} (ns)	40,7	18,3
$\Delta \mu / \mu$ (u.a)	0,04	0,009
$\Delta \mu$ (u.a)	0,44	0,38

L'équipe a montré précédemment que le dispositif permet la détection de la perte d'une molécule de dihydrogène par un cation de coronène de masse 300 u.m.a [CHAM-

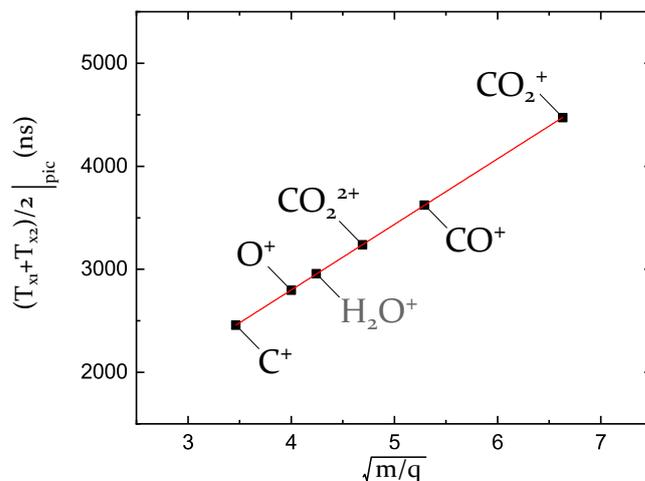


Figure 5.5 | Graphe de la valeur centrale de chaque pic en fonction de la racine carrée du rapport m/q des ions identifiés. La courbe rouge est une modélisation par une fonction affine qui permet la calibration en m/q des spectres de TOF.

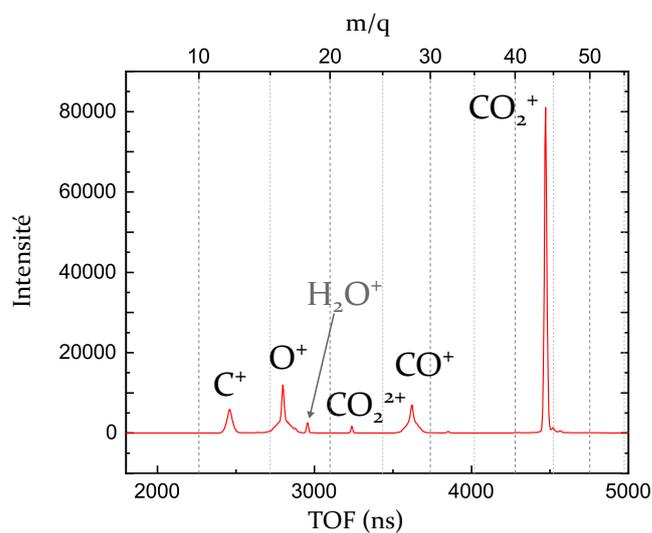


Figure 5.6 | Spectre de TOF calibré en masse correspondant à l'ionisation et à la fragmentation de la molécule de CO_2 par impact d'électrons.

PEAUX et al., 2014], ce qui donne : $\frac{\Delta\mu}{\mu} = 0,007$. Il est donc en théorie possible, dans ces conditions, de distinguer deux ions dont le rapport m/q est séparé de 0,5 u.a. Ceci permet de séparer les rapports m/q demi-entiers provenant d'une double ionisation des rapports m/q entiers voisins. Par exemple, l'ion de rapport masse sur charge $\mu = 27,5$ provenant de la double ionisation de l'ion de rapport masse sur charge $\mu = 55$ doit pouvoir être distingué de l'ion monochargé de rapport masse sur charge $\mu = 28$. En pratique cependant, ce critère est valable pour deux pics voisins dont les intensités sont du même ordre de grandeur : un pic de faible intensité sera plus difficile à résoudre si son voisin possède une intensité beaucoup plus importante.

Carte de corrélation Parmi les événements enregistrés lors de l'interaction du jet de CO_2 gazeux avec le faisceau d'électrons à 200 eV, les événements 2STOP, correspondant à la fragmentation avec séparation de charge de l'ion CO_2^{2+} sont sélectionnés. La carte de corrélation associée est présentée en Figure 5.7. Les îlots centrés sur les TOF correspondants nous indiquent la corrélation entre les fragments O^+ et CO^+ ainsi qu'entre les fragments C^+ et O^+ .

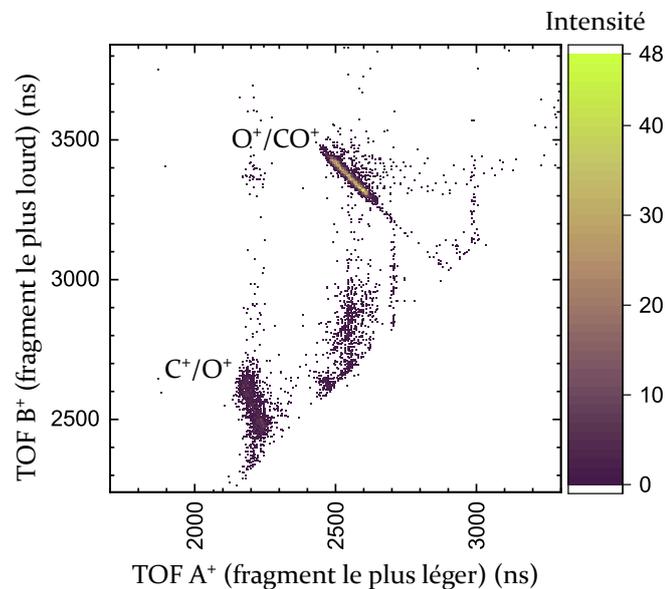


Figure 5.7 | Carte de corrélation résultant de l'interaction de CO_2 avec un faisceau d'électrons à 200 eV. Les îlots correspondant aux corrélations O^+/CO^+ et C^+/O^+ sont identifiés.

Un zoom sur l'îlot correspondant à la fragmentation à deux corps avec séparation de charge $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ est présenté en Figure 5.8.a. La pente de l'îlot est bien définie et correspond bien à la pente théorique $\mathcal{P}_{\text{th}} = -1$ tracée en rouge sur la Figure 5.8.a, qui est la valeur attendue pour une dissociation à deux corps avec séparation de charge (Section 5.2.3).

La corrélation C^+/O^+ , correspondant à la fragmentation $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}$ est un exemple de fragmentation à trois corps. Un agrandissement de la carte de corrélation centrée sur l'îlot correspondant est présenté en Figure 5.8.b. De par la géométrie de la molécule, nous pouvons affirmer que le fragment neutre O n'est pas lié au fragment lourd O^+ dans la première étape de fragmentation. Il reste à savoir si la fragmentation

commence par l'émission d'un atome O neutre avant la séparation de charge ou si la séparation de charge intervient en premier. D'après les équations (5.21) et (5.22), les pentes théoriques de l'îlot de corrélation sont $\mathcal{P}_{\text{th}} = -1$ dans le cas de l'émission de neutre initiale (en bleu sur la Figure 5.8.b) et $\mathcal{P}_{\text{th}} = -m_{\text{CO}}/m_{\text{C}} = -2,33$ (en rouge sur la Figure 5.8.b) dans le cas de la séparation de charge initiale. L'îlot est bien modélisé par la pente $\mathcal{P}_{\text{th}} = -2,33$, le couple C^+/O^+ est donc issu d'une fragmentation à trois corps avec séparation de charge initiale, c'est à dire : $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O} + \text{O}^+$ [TIAN et al., 1998]. Ainsi, la forme de l'îlot de corrélation apporte des informations sur la dynamique de fragmentation.

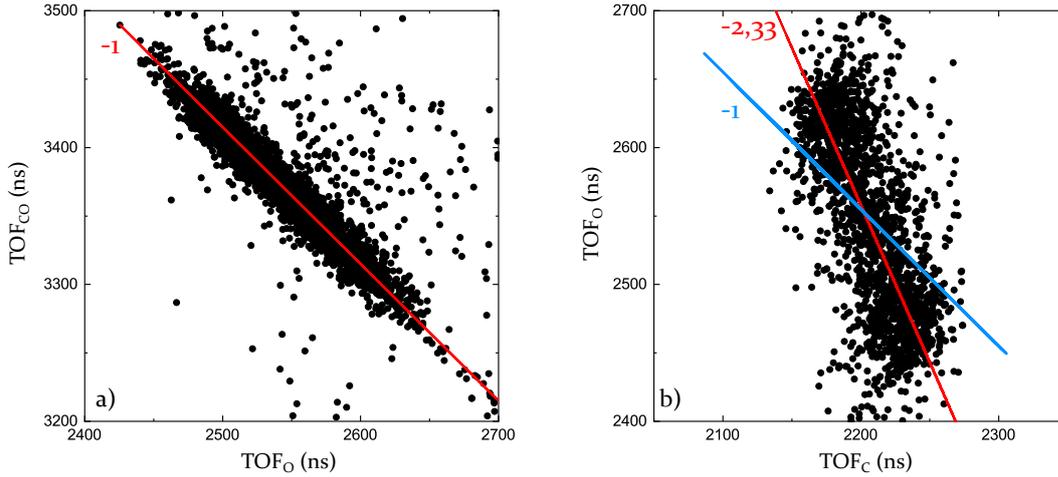


Figure 5.8 | **a)** Zoom sur l'îlot de corrélation O^+/CO^+ . En rouge : pente -1 qui correspond à une fragmentation à deux corps avec séparation de charge. **b)** Zoom sur l'îlot de corrélation C^+/O^+ . En bleu : Pente -1 (cas d'une émission de neutre initiale). En rouge = pente -2,33 (cas d'une séparation de charge initiale). Chaque point correspond à un couple A^+/B^+ détecté.

Test de fonctionnement : conservation de la quantité de mouvement lors de la fragmentation $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ Il est possible d'affiner encore le filtrage des données collectées lors de l'expérience de fragmentation du CO_2 par impact d'électrons à 200 eV en sélectionnant, parmi les événements durant lesquels exactement deux ions sont détectés, la fragmentation $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$. Pour cela, nous extrayons les fragmentations pour lesquelles le TOF du fragment léger correspond à O^+ et le TOF du fragment lourd correspond à CO^+ . On suppose que la molécule de CO_2 est initialement immobile. On a alors, par conservation de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned}
 \vec{p}_{\text{CO}_2} &= \vec{0} = \vec{p}_{\text{CO}} + \vec{p}_{\text{O}} \\
 \Leftrightarrow \vec{p}_{\text{CO}} &= -\vec{p}_{\text{O}} \\
 \Leftrightarrow \vec{v}_{\text{CO}} &= -\frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{CO}}} \vec{v}_{\text{O}} \\
 \Leftrightarrow \vec{v}_{\text{CO}} &= -0,57 \times \vec{v}_{\text{O}}.
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

L'équation (5.32) est une équation vectorielle qui doit donc être vérifiée dans les trois directions. Pour chaque événement de fragmentation les vitesses $v_{x_{\text{CO}}}$, $v_{x_{\text{O}}}$, $v_{y_{\text{CO}}}$, $v_{y_{\text{O}}}$, $v_{z_{\text{CO}}}$

et v_{zO} sont déterminées par la méthode présentée en Section 5.2.2. Les graphes de la vitesse initiale de l'ion CO^+ en fonction de la vitesse initiale de l'ion O^+ dans chaque direction sont présentés en Figure 5.9. Dans chaque direction, le graphe est modélisé par une fonction affine (en rouge sur la Figure 5.9), de pentes $\mathcal{P}_x = -0,547 \pm 0,018$, $\mathcal{P}_y = -0,572 \pm 0,003$ et $\mathcal{P}_z = -0,557 \pm 0,002$ respectivement. Dans les trois directions, il y a un bon accord avec la valeur théorique $\vec{v}_{CO} = -0,57 \times \vec{v}_O$ (équation 5.9), ce qui confirme le bon fonctionnement du TOF-MS/VMI.

Grâce au vecteur vitesse de chaque ion, il est possible de remonter à l'énergie cinétique emportée par les ions (équation (5.17)). Pour chaque fragmentation $CO_2^{2+} \rightarrow CO^+ + O^+$ on a alors :

$$E_{k_{TOT}} = E_{k_{CO}} + E_{k_O}. \quad (5.33)$$

La Figure 5.10 présente l'histogramme des valeurs $E_{k_{TOT}}$ obtenues et sa modélisation par une courbe gaussienne. L'énergie cinétique la plus probable emportée par les ions produits lors de la fragmentation est donnée par la position du centre de la gaussienne : $E_{k_{TOT}} = 6,39 \pm 1,63$ eV. Comme énoncé dans le Chapitre 7, l'énergie cinétique emportée par les fragments est directement liée au chemin énergétique de fragmentation.

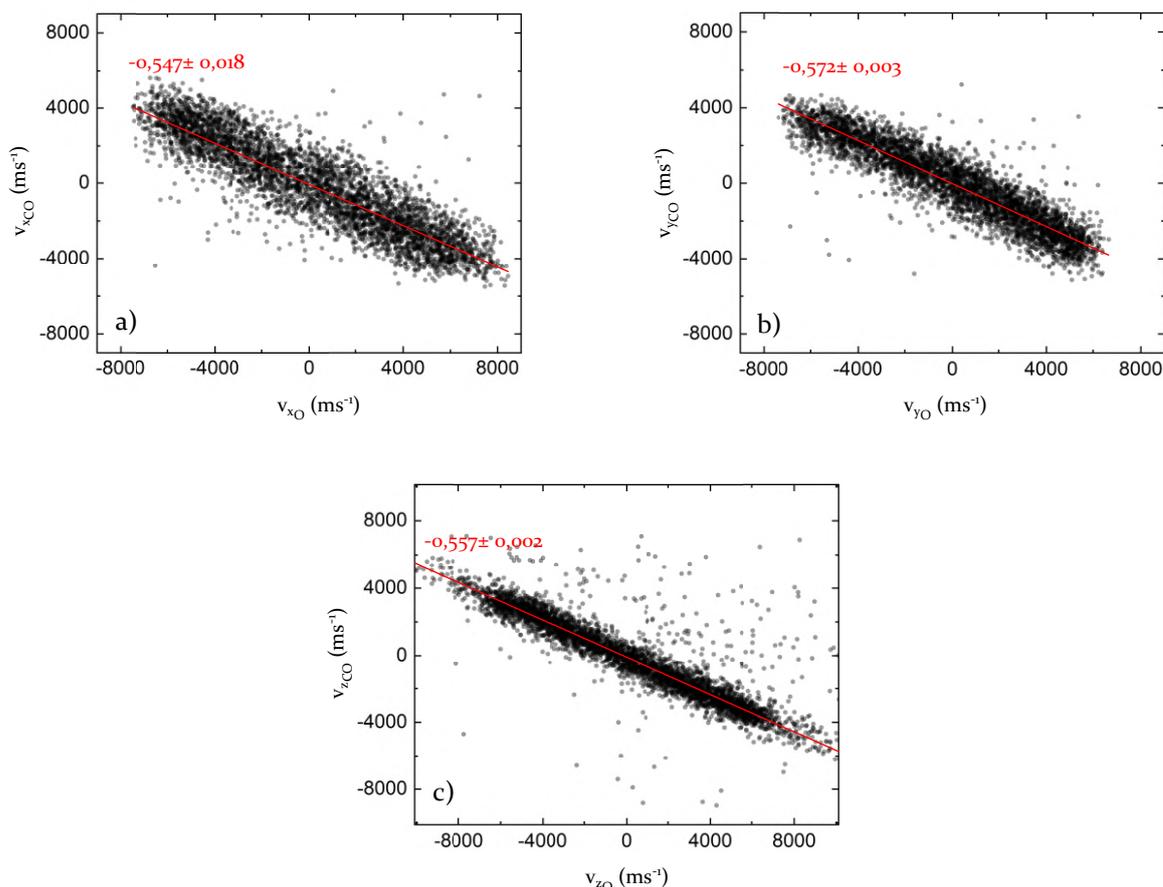


Figure 5.9 | Vitesse initiale mesurée de l'ion CO^+ en fonction de la vitesse initiale mesurée de l'ion O^+ , dans les trois directions. Dans chaque graphe, un point correspond à un couple CO^+/O^+ détecté. Chaque graphe est modélisé par une fonction affine (en rouge).

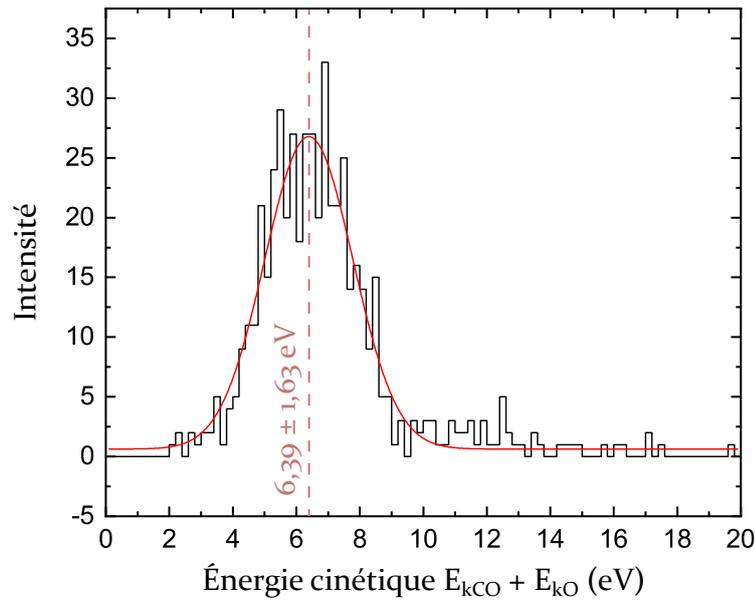


Figure 5.10 | Histogramme de l'énergie cinétique totale mesurée de chaque couple CO/O. La courbe rouge représente la modélisation par une gaussienne, dont la valeur centrale est indiquée.

Le chemin de fragmentation de CO_2^{2+} en $\text{CO}^+ + \text{O}^+$ calculé par la méthode CASSCF donne : $E_k \approx 6,5 \text{ eV}$ [HOCHLAF et al., 1998], en très bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement. Ceci permet de valider notre dispositif expérimental ainsi que la procédure de traitement des données. Ainsi, les mesures effectuées par le TOF-MS/VMI permettent de reconstruire une partie du chemin énergétique de fragmentation.

5.3 | HREELS

Cette section explique comment les données temporelles provenant de la LAR du HREELS permettent, après calibration, de déterminer l'énergie des électrons. Le traitement des données est illustré par la mesure de la perte d'énergie des électrons dans l'hélium.

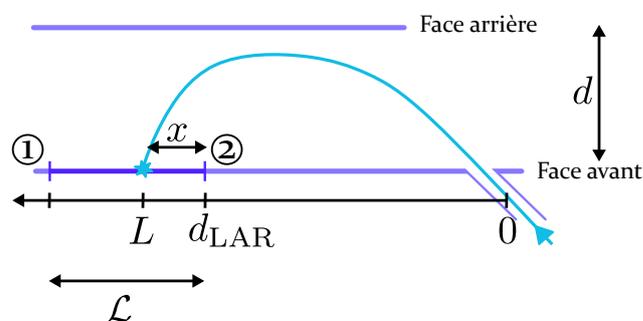


Figure 5.11 | Distances impliquées dans la mesure de l'énergie des électrons par le HREELS.

5.3.1 | Mesure de l'énergie

L'énergie \mathcal{E} d'un électron est directement proportionnelle à sa position d'impact sur les galettes, comme présenté en Section 4.2.2 :

$$L = \frac{\mathcal{E}}{V_{\text{analyse}}} \times 2d \Leftrightarrow \mathcal{E} = \frac{LV_{\text{analyse}}}{2d} \quad (5.34)$$

où L est la distance entre le point d'entrée de l'électron et sa position d'impact sur le détecteur, V_{analyse} est le potentiel appliqué entre les électrodes du spectromètre et d est la distance entre la face avant et la face arrière. Les longueurs qui entrent en jeu dans la mesure de l'énergie des électrons par le HREELS sont récapitulées sur la Figure 5.11. La demi-somme des temps T_1 et T_2 mesurés (équations (5.4) et (5.5)) donne accès à la distance x parcourue par le signal dans la LAR, entre le point d'impact et l'extrémité la plus proche de la fente d'entrée :

$$\frac{T_1 - T_2}{2} = \frac{t_1 - t_2}{2} = \frac{x - \mathcal{L}/2}{v_{\text{LAR}}} \quad (5.35)$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{T_1 - T_2}{2} v_{\text{LAR}} + \mathcal{L}/2. \quad (5.36)$$

Or, comme illustré sur la Figure 5.11, la position d'impact par rapport au diaphragme d'entrée est donnée par : $L = x + d_{\text{LAR}}$ où d_{LAR} est la distance entre le point d'entrée et la première extrémité de la LAR (constante de l'expérience). L'énergie de l'électron est alors donnée par :

$$\mathcal{E} = \frac{x + d_{\text{LAR}}}{2d} V_{\text{analyse}} = \underbrace{\left(\frac{T_1 - T_2}{2} v_{\text{LAR}} + \mathcal{L}/2 + d_{\text{LAR}} \right)}_{k(T_1 - T_2)} \times \frac{1}{2d} \times V_{\text{analyse}}. \quad (5.37)$$

Ainsi, pour un potentiel V_{analyse} donné, l'énergie de l'électron \mathcal{E} correspondant à la différence de temps $T_1 - T_2$ mesurée est donnée via le coefficient $k(T_1 - T_2)$ qui varie linéairement avec la différence de temps $T_1 - T_2$:

$$\mathcal{E} = k(T_1 - T_2) \times V_{\text{analyse}}. \quad (5.38)$$

5.3.2 | Calibration

Pour remonter à l'énergie des électrons, il est nécessaire de connaître la valeur du coefficient k pour tout $T_1 - T_2$. Pour cela, nous avons calibré le spectromètre en nous plaçant dans les conditions suivantes :

- le spectromètre est placé tel que le diaphragme soit aligné avec l'axe du faisceau d'électrons émis par le canon,
- l'énergie des électrons est fixée à $\mathcal{E} = 200$ eV,
- le faisceau d'électrons est continu : le déclenchement d'une acquisition se fait par la réception d'un signal sur l'extrémité 2 de la LAR, envoyé en entrée START du TDC, tandis que le signal provenant de l'extrémité 1 de la LAR est retardé d'un temps δt constant et envoyé en entrée STOP du TDC . La différence de temps $T_1 - T_2$ est ainsi directement mesurée.

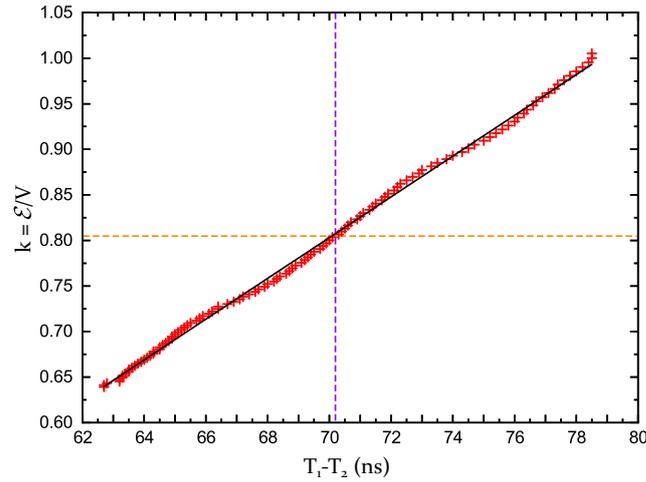


Figure 5.12 | Valeur mesurée du coefficient de conversion $k(T_1 - T_2)$ sur toute la longueur de la LAR.

Nous utilisons le fait que l'énergie des électrons émis par le canon est connue et contrôlable pour tracer $k(T_1 - T_2)$ à énergie \mathcal{E} fixée, en faisant varier le potentiel V_{analyse} . Le graphe résultant est présenté en Figure 5.12 et sera décrit dans la suite. Ce protocole permet d'associer une constante k à tout temps $T_1 - T_2$, en s'appuyant sur l'énergie des électrons en sortie de canon. Il est nécessaire de compléter cette calibration par une mesure absolue de la constante k pour un temps $T_1 - T_2$ donné. Pour cela, l'énergie des électrons en sortie de canon est toujours fixée à $\mathcal{E}_0 = 200$ eV mais un potentiel retardateur V_{retard} connu et contrôlable est appliqué aux électrons avant l'entrée dans le HREELS. L'énergie des électrons, exprimée en électronvolts, est alors : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + V_{\text{retard}}$. Le potentiel retardateur est varié et le potentiel d'analyse V_{analyse} est adapté de telle sorte que la position d'impact des électrons soit conservée (la position centrale de la LAR est choisie) : le même temps $T_1 - T_2 = 70,2$ ns (indiqué en pointillés violets sur la Figure 5.12) sera alors mesuré pour tout V_{retard} . En modifiant l'énergie des électrons par un potentiel retardateur connu mais en conservant le point d'impact sur la LAR, la mesure absolue de la constante $k_{70,2}$ à la position correspondante est donnée par :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + V_{\text{retard}} = k_{70,2} \times V_{\text{analyse}} \Leftrightarrow k_{70,2} = \frac{dV_{\text{retard}}}{dV_{\text{analyse}}}. \quad (5.39)$$

Le graphe de V_{retard} en fonction de V_{analyse} est présenté en figure 5.13. La modélisation par une fonction affine (en rouge sur la figure 5.13) donne : $k_{70,2} = 0,805 \pm 0,030$, ce qui correspond à la valeur obtenue en se basant sur l'énergie du canon, indiquée en pointillés oranges sur la Figure 5.12. La mesure de $k(T_1 - T_2)$ présentée en Figure 5.12 est donc validée.

En première approximation, la courbe mesurée $k(T_1 - T_2)$ peut être modélisée par une fonction affine ($k(T_1 - T_2) = a \times (T_1 - T_2) + b$, en trait plein noir sur la Figure 5.12), comme attendu selon l'équation (5.37). Il est alors possible de déduire une approximation de la résolution en énergie du spectromètre. L'énergie est ici fixée à 100 eV, pour un potentiel d'analyse $V_{\text{analyse}} = 125$ eV (centre du détecteur). La Figure 5.14 présente le pic gaussien correspondant au spectre temporel dN/dT du nombre

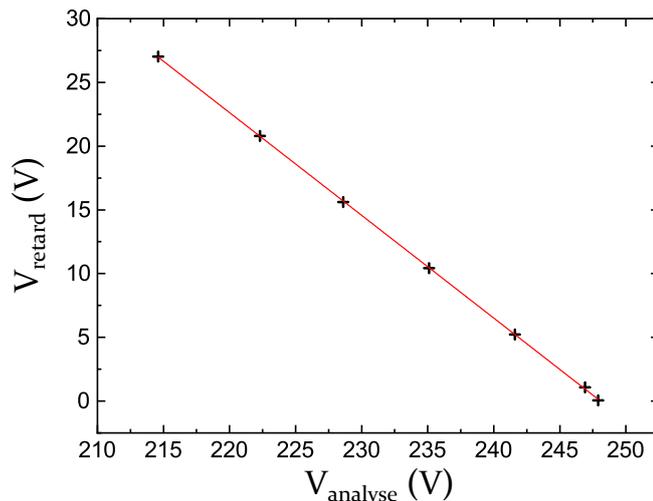


Figure 5.13 | Mesure absolue au centre de la LAR de la constante de conversion temps énergie $k(T_1 - T_2 = 70,2 \text{ ns}) = dV_{\text{retard}}/dV_{\text{analyse}}$.

d'électrons détectés dans l'intervalle $[T_1 - T_2; T_1 - T_2 + \delta T]$. La largeur temporelle à mi-hauteur $\Delta_{T_1-T_2} = 210 \text{ ps}$ est convertie en largeur énergétique :

$$\mathcal{E}(T_1 - T_2) = k(T_1 - T_2) \times V_{\text{analyse}} = (a \times (T_1 - T_2) + b) \times V_{\text{analyse}} \quad (5.40)$$

$$\Leftrightarrow \Delta \mathcal{E} = a \times (T_1 - T_2) \times V_{\text{analyse}} = 0,57 \text{ eV} \quad (5.41)$$

La résolution en énergie du spectromètre d'électrons est alors : $\Delta \mathcal{E}/\mathcal{E} = 0,0057$. Cette valeur est en bon accord avec les sources d'incertitude évoquées précédemment en Section 4.2.2 (dispersion énergétique du canon, largeur de la fente d'entrée, pas du détecteur et angle d'acceptante).

La courbe expérimentale de $k(T_1 - T_2)$ présentée en Figure 5.12 présente cependant des fluctuations, possiblement dues à des imperfections mécaniques. Pour que la valeur du coefficient k soit au plus près des données expérimentales pour tout temps $T_1 - T_2$ mesuré, il est alors nécessaire de modéliser la courbe obtenue par un polynôme. À partir

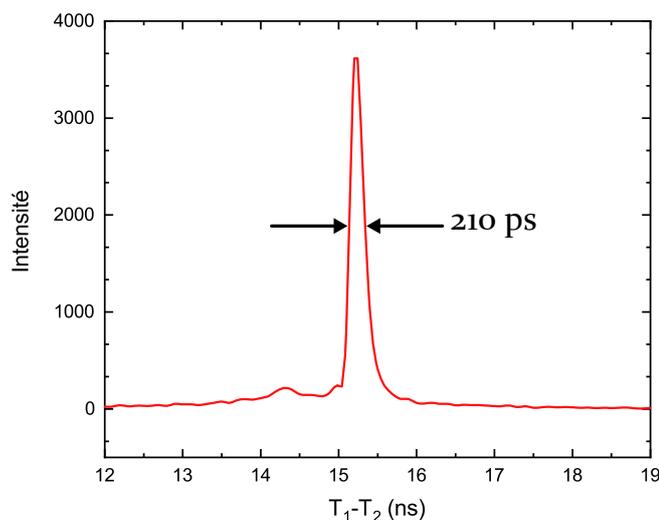


Figure 5.14 | Pic mesuré pour une énergie $\mathcal{E} = 100 \text{ eV}$ et un potentiel $V_{\text{analyse}} = 125 \text{ V}$.

du spectre temporel dN/dT , la conversion en spectre énergétique dN/dE se fait alors par la transformation suivante :

$$\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dT} \frac{dT}{dE} = \frac{dN}{dT} \frac{dT}{dk} \times \frac{1}{V_{\text{analyse}}} \quad \text{car } \mathcal{E} = k \times V_{\text{analyse}} \quad (5.42)$$

où dN/dT est le spectre temporel mesuré et dT/dk est l'inverse de la dérivée du coefficient $k(T_1 - T_2)$, dont la mesure a été préalablement présentée.

5.3.3 | Durée effective du paquet d'électrons

En exploitant les électrons directement en sortie de canon, il est également possible de déterminer la largeur temporelle réelle du paquet d'électrons lorsque le faisceau est pulsé. L'énergie des électrons est fixée à $\mathcal{E} = 100$ eV, en faisceau pulsé. Le potentiel d'analyse est fixé à $V_{\text{analyse}} = 125$ eV. Le TOF des électrons, donné par la demie-somme des temps T_1 et T_2 (équations (5.4) et (5.5)), correspond au temps écoulé entre le début de l'acquisition et l'impact des électrons sur le détecteur du spectromètre (Δt sur la Figure 5.1). Ainsi, la largeur temporelle du pic de TOF, présenté en Figure 5.15 correspond à la largeur temporelle du paquet d'électrons. Les impulsions d'électrons obtenues ont une durée de 2,8 ns, en accord avec la valeur déterminée par la mesure du courant (Section 3.2.3).

5.3.4 | Application : mesure des premiers états excités de l'He par perte d'énergie des électrons.

Pour illustrer le fonctionnement du spectromètre d'électrons et le type de résultats accessibles, l'exemple de la perte d'énergie des électrons dans l'hélium est présenté dans cette section. Cette étude a constitué le premier test de fonctionnement du HREELS. Le but de cette expérience est de mesurer la différence d'énergie entre les électrons incidents et les électrons diffusés à la suite de l'interaction avec un atome d'hélium neutre. Lorsque l'atome n'est pas ionisé après l'interaction, cette différence d'énergie

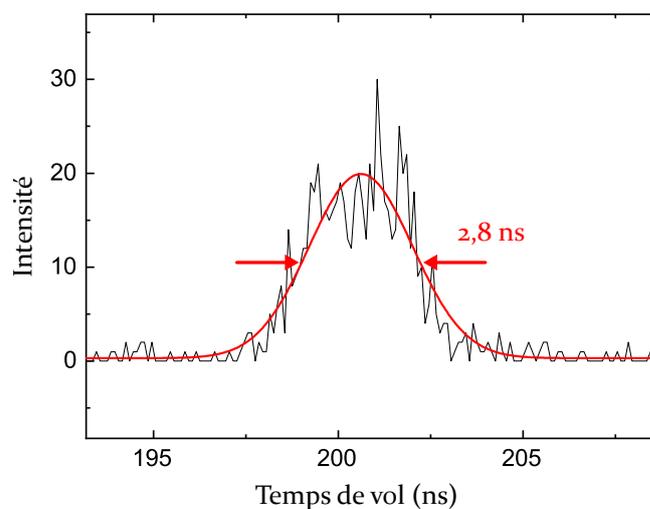


Figure 5.15 | Mesure du TOF des électrons en faisceau pulsé.

correspond à l'énergie déposée dans l'atome (pas d'émission d'électron emportant de l'énergie cinétique) et conduit à un état électronique excité de la molécule ou de l'atome cible. Afin que le signal des électrons diffusés après une perte d'énergie ne soit pas noyé dans le signal des électrons qui n'ont pas interagi, le spectromètre est placé à un angle de 10° par rapport à l'axe du faisceau d'électrons incidents. Le spectre d'énergie correspondant à l'interaction d'électrons de 100 eV avec un faisceau d'hélium neutre est présenté en Figure 5.16. Le fait qu'une plage d'énergie conséquente soit accessible en une seule mesure avec le HREELS permet d'observer sur le même spectre :

- ① le pic d'énergie à 100 eV correspondant aux électrons incidents qui ont été diffusés par la molécule cible sans dépôt d'énergie (collision élastique),
- ② le pic situé entre 77,5 eV et 80 eV provenant d'électrons ayant perdu une énergie comprise entre 20 eV et 22,5 eV.

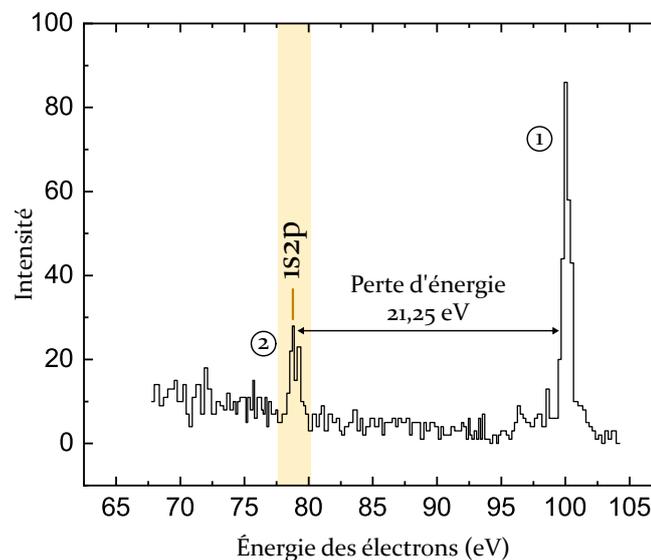


Figure 5.16 | Mesure de l'énergie des électrons après interaction avec un faisceau d'hélium gazeux neutre. La position théorique de l'état singulet 1s2p de l'hélium neutre est indiquée par un tiret orange.

L'énergie des électrons incidents est élevée par rapport à l'énergie d'excitation et les électrons sont observés à petit angle de diffusion. Dans ces conditions, le spectre révèle principalement la transition vers l'état singulet 1s2p [ABOUAF et al., 2009]. L'énergie d'excitation donnée dans la littérature pour cette transition est 21,22 eV [MORTON et al., 2006 ; KRAMIDA et al., 2019], indiquée en orange sur la Figure 5.16. Le pic mesuré correspond à une perte d'énergie moyenne de 21,25 eV, en très bon accord avec la valeur donnée par la littérature, ce qui permet de valider le fonctionnement du spectromètre et le traitement des données. Ainsi, la mesure de perte d'énergie par le HREELS permet de sonder les états excités de l'atome ou de la molécule d'intérêt.

À partir de la largeur du pic ① correspondant aux électrons qui n'ont pas déposé d'énergie, nous déduisons la résolution instrumentale du spectromètre :

$$\frac{\delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} = \frac{0,7}{100} = 0,007 \quad \text{soit} \quad \delta\mathcal{E} = \pm 0,35 \text{ eV.} \quad (5.43)$$

Cette valeur est en accord avec la valeur estimée théoriquement (Section 4.2.2) ainsi qu'avec la valeur déduite de la largeur temporelle du pic (Section 5.3.2).

Conclusion : Traitement et analyse des données

Les détecteurs du TOF-MS/VMI et du HREELS sont composés de MCP couplées à une (pour le HREELS) ou deux (pour le TOF-MS/VMI) LAR constituant ainsi un détecteur sensible en position. Nous enregistrons pour chaque LAR deux temps T_1 et T_2 (le signal créé par l'impact du paquet d'électrons atteint chaque extrémité de la LAR). Ces temps contiennent l'information du TOF des particules chargées et de la position d'impact sur le détecteur. La combinaison des deux grandeurs mesurées permet de s'affranchir des constantes expérimentales et d'extraire les grandeurs d'intérêt.

TOF-MS/VMI :

- La détermination du rapport masse sur charge à partir du spectre de TOF permet d'identifier les ions émis. Le spectre de TOF en lui même permet de quantifier l'intensité relative de chaque ion détecté.
- La fragmentation des ions multichargés est explorée grâce aux cartes de corrélation. La forme des îlots renseigne sur la dynamique de fragmentation.
- La mesure des vitesses initiales en trois dimensions de chaque ion collecté donne accès à l'énergie cinétique emportée par les fragments et apporte des informations sur les énergies mises en jeu lors de la fragmentation.
- Par conservation de la quantité de mouvement, la mesure des vitesses des fragments ioniques permet de déduire la vitesse du fragment neutre lors de la fragmentation à trois corps d'un ion doublement chargé.

HREELS :

- La position d'impact sur le détecteur donne accès à l'énergie cinétique des électrons émis ou diffusés.
- La perte d'énergie des électrons incidents donne accès à l'énergie déposée dans la molécule cible par le projectile lors de l'interaction et permet de sonder les états excités de la molécule.

Lors d'une expérience, ces mesures peuvent être réalisées en coïncidence, dans le but d'obtenir l'information la plus complète possible sur chaque interaction.

6 | Dispositif expérimental COLIMACON

Afin d'étendre l'étude menée avec le dispositif SWEET aux ions minoritaires multichargés du vent solaire, j'ai eu l'opportunité d'effectuer une campagne de mesures sur le dispositif COLIMACON, développé par les équipes du CIMAP (Centre de recherches sur les Ions, les Matériaux et la Photonique) au sein du GANIL à Caen. Le dispositif étant présenté en détail dans plusieurs thèses [BERNIGAUD, 2009 ; MACLOT, 2014 ; DELAUNAY, 2016], seul un bref aperçu de son fonctionnement et de ses caractéristiques sera donné ici, en soulignant les similitudes et les différences avec le dispositif SWEET.

L'objectif du montage expérimental COLIMACON est l'étude, par spectrométrie de masse par temps de vol, des produits chargés issus de l'interaction entre des molécules et des ions multichargés de basse énergie en phase gazeuse. Il s'agit, comme le dispositif SWEET, d'une expérience de faisceaux croisés dont un schéma global est présenté en Figure 6.1.

La source d'ions utilisée est celle de la plateforme ARIBE. C'est une source ECR permettant la production de faisceaux d'ions multichargés (en rouge sur la Figure 6.1) dont les principales caractéristiques sont présentées en Table 6.1. La source d'ions du dispositif COLIMACON permet notamment de créer un faisceau d'ions multichargés correspondant aux ions minoritaires les plus abondants du vent solaire (He^{2+} à 8 keV et O^{8+} à 30 keV) qui ne sont pas accessibles avec la source d'ions du dispositif SWEET. Le faisceau est mis en forme et guidé vers la zone de collision par une série de quadripôles magnétiques, de lentilles électrostatiques et de diaphragmes. Comme pour le dispositif SWEET, le faisceau d'ions est pulsé (impulsion de durée 1 μs , fréquence : 4,5 kHz). Le jet effusif de molécules neutres (en bleu sur la Figure 6.1), est produit, de la même façon que pour le dispositif SWEET, par le chauffage d'une poudre dans un four résistif. Le volume de la zone d'interaction est donné par l'intersection entre le

Table 6.1 | Caractéristiques de la source ECR du dispositif COLIMACON

Ions possibles	$\text{He}^+ \rightarrow \text{Xe}^{30+}$
Plage d'énergie	5 keV \rightarrow 15 keV par charge
Intensité pulsée en bout de ligne	0,1 nA \rightarrow 10 nA

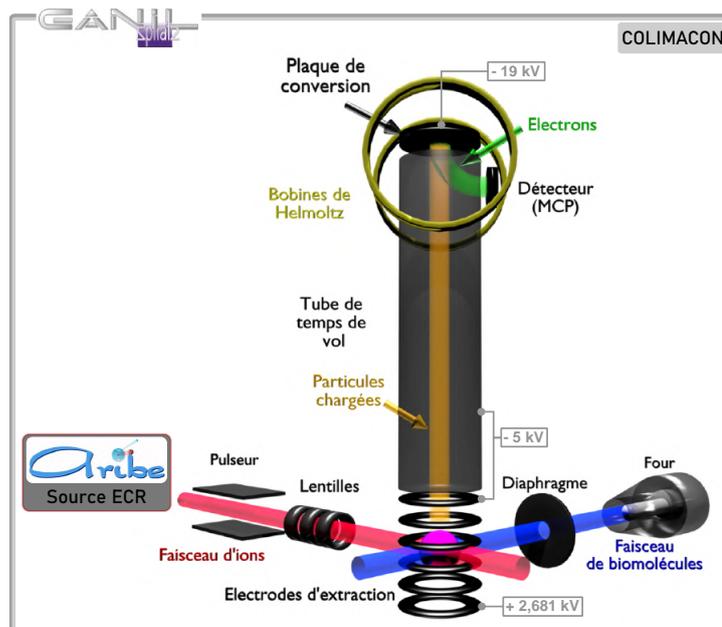


Figure 6.1 | Schéma global du dispositif COLIMACON de Caen, adapté de [MACLOT, 2014].

faisceau projectile, de diamètre 4 mm et le faisceau cible de diamètre 13 mm [MACLOT, 2014]. Les cations produits à la suite de l'interaction (en jaune sur la Figure 6.1), sont extraits perpendiculairement aux faisceaux et analysés par spectroscopie de masse par temps de vol. Le spectromètre de masse linéaire, dont le principe de fonctionnement est similaire à celui du dispositif SWEET, est composé de trois zones dont le rôle est décrit ci-dessous.

Zone d'extraction/accélération : elle est longue de 140 mm (110 mm pour la zone d'extraction et 30 mm pour la zone d'accélération) et composée de plusieurs anneaux consécutifs créant un champ électrique homogène dans la zone. Les potentiels appliqués aux électrodes (2,681 kV sur la première électrode et -5 kV sur la dernière électrode, $\Delta V = 7,681$ keV) confèrent aux ions de charge q une énergie cinétique, indépendante de leur masse, donnée par :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = q\Delta V \quad \text{par conservation de l'énergie mécanique} \quad (6.1)$$

L'extraction des ions est également pulsée, à la même fréquence que les ions. Il est à noter que, de part le bruit généré par la pulsation de l'extraction, seules les masses m supérieures à 10 u.m.a sont détectées. Ceci a pour conséquence que les ions hydrogène perdus par la molécule cible suite à l'interaction ne seront pas détectés. La longueur de la zone d'extraction permet d'analyser les fragmentations retardées qui ont lieu dans une plage de temps de l'ordre de la microseconde après l'extraction des ions [DELAUNAY et al., 2014; KOCISEK et al., 2015; INDRAJITH et al., 2019].

Zone de vol libre : elle est longue de 990 mm et entourée de plaques portées au potentiel de la dernière électrode de la zone d'accélération (-5 kV). Les ions possèdent alors un mouvement rectiligne uniforme dont la vitesse est celle acquise

lors de l'étape précédente. La vitesse des ions et donc leur temps de parcours dans la zone de vol libre (TOF) sont directement liés à leur rapport masse sur charge.

Zone de détection : les ions sont fortement post-accélérés en sortie de zone de vol libre, avant d'impacter une plaque de conversion portée à un potentiel de -19 kV. Chaque ion impactant la plaque, quelque soit sa masse, crée au minimum deux électrons secondaires (en vert sur la Figure 6.1) qui sont guidés par un couple de bobines Helmholtz vers un ensemble de trois MCP montées en chevrons dont le but est d'amplifier le signal d'électrons secondaires. Une anode placée en aval permet de collecter les électrons secondaires issus des MCP. Ce type de détecteur, contrairement aux LAR utilisées sur le dispositif SWEET, ne permet pas d'obtenir d'information sur la position d'impact des ions détectés.

La Figure 6.2 présente la chronologie des deux tensions pulsées : le faisceau d'ions et l'extraction des cations vers le spectromètre. Le délai $T_{\text{délai}}$ entre l'impulsion d'ions et l'extraction des cations est adapté au projectile utilisé. En effet, il est nécessaire que les ions projectiles aient quitté la zone d'interaction avant d'extraire les ions produits. Sachant qu'il y a une distance $d = 8,6$ m entre la source et la zone d'interaction, un ion d'énergie $E_k = 30$ keV et de masse $m = 16$ u.m.a met un temps $t = 14,3$ μs pour rejoindre la zone de collision. La durée de l'impulsion d'ions $T_{\text{ions}} = 1$ μs est ajoutée au temps de parcours des ions : le délai entre le déclenchement de l'impulsion d'ions et d'extraction est ainsi : $T_{\text{délai}} = 15,3$ μs .

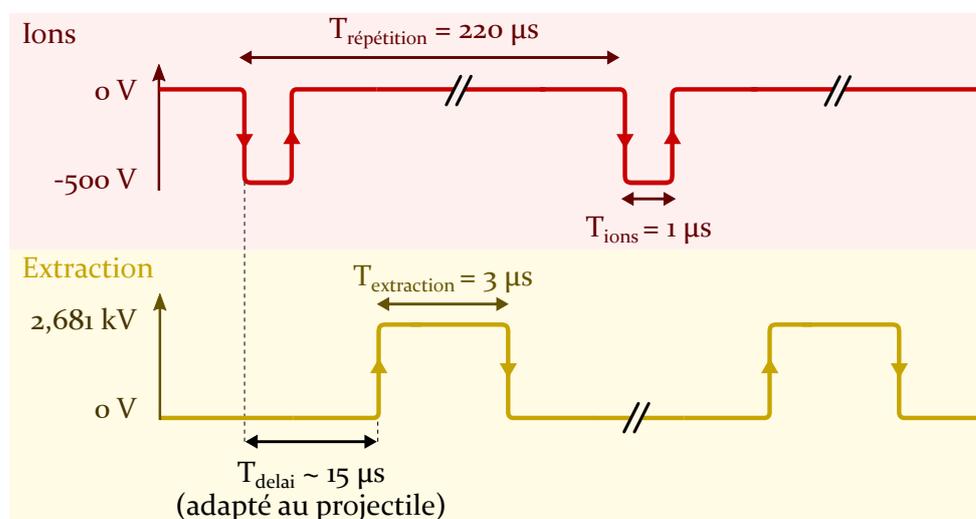


Figure 6.2 | Chronogramme des tensions pulsées du dispositif expérimental COLIMACON : faisceau d'ions projectiles (en rouge) et extraction des produits chargés (en jaune).

De façon similaire au dispositif SWEET, après un post-traitement électronique les données sont collectées par un convertisseur temps/numérique (*FAST ComTec*[®] P7888) de résolution 1 ns. Les informations sont enregistrées impulsion par impulsion en supposant qu'il se passe au plus un évènement de collision par impulsion. On s'assure ainsi que deux ions détectés lors d'une même impulsion proviennent de la fragmentation d'une seule et même molécule. Les données ainsi collectées permettent de tracer le

spectre de masse de la fragmentation de la molécule étudiée ainsi que les cartes de corrélation lors de la détection simultanée de deux ions lors d'une fragmentation.

Conclusion : Dispositif expérimental COLIMACON

Le montage COLIMACON, grâce à la source d'ions multichargés de la plateforme ARIBE, permet de réaliser l'interaction de molécules biologiques avec des ions multichargés, qu'il n'est pas possible de produire avec la source d'ions de SWEET. La plage d'énergie accessible permet de simuler les ions minoritaires du vent solaire (He^{2+} à 8 keV et O^{6+} à 30 keV). Les cations formés à la suite de l'interaction sont analysés via un spectromètre de masse par temps de vol dans le but d'obtenir le spectre de masse de la fragmentation et la carte de corrélation lors des fragmentations avec séparation de charge. Contrairement au montage SWEET, le détecteur du TOF-MS n'est pas sensible en position : la vitesse des ions émis n'est donc pas mesurée.

7 | Approche par la chimie théorique

Sommaire

- 7.1 Méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail 106
- 7.2 Application aux situations expérimentales 107

L'interprétation des données acquises expérimentalement peut s'avérer complexe car les mesures laissent des incertitudes sur la nature des produits formés après la collision. Une approche théorique, par des méthodes de chimie quantique, peut permettre (i) d'appuyer les résultats expérimentaux et (ii) de fournir une vision plus complète du processus de relaxation suivant l'interaction. En particulier cela permet de caractériser la géométrie et l'énergie des états initiaux (M^0) et finaux (M^{q+} , $\{A_i^{qi+}\}$ et $\{B_j^0\}$) de la réaction mais aussi des états intermédiaires. Les méthodes de chimie quantique utilisées sont succinctement ¹ présentées dans ce chapitre. Les différents types de calculs réalisés, en lien avec les observations expérimentales, sont présentés dans la suite de ce chapitre. Tous les calculs ont été réalisés avec le programme GAMESS [SCHMIDT et al., 1993] et les méthodes qu'il met à disposition.

1. Pour une approche plus rigoureuse, le lecteur pourra se référer aux ouvrages et thèses sur ce sujet [ORIO, 2007; LEWARS, 2011; ATKINS et al., 2011; HARVEY, 2018; KORCHAGINA, 2016].

7.1 | Méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail

Les calculs de chimie quantique, dont le but est ici la détermination de la géométrie et de l'énergie de l'état électronique fondamental des systèmes moléculaires, reposent sur la résolution approchée de l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger est ici prise indépendante du temps. De plus, dans le cas des collisions considérées, le temps d'interaction entre le projectile (ion ou électron) et la cible est très court par rapport aux temps caractéristiques de vibration des noyaux (Section 1.3.3). L'ensemble des calculs peut donc être réalisé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer : les noyaux atomiques sont fixes par rapport aux électrons qui s'adaptent instantanément au changement de géométrie des noyaux. L'équation de Schrödinger est alors résolue pour les électrons dans le potentiel fixe des noyaux pour une géométrie particulière. L'approche adoptée dans ce travail pour résoudre l'équation de Schrödinger est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle la quantité de base est la densité électronique $\rho(r)$. La méthode DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [HOHENBERG et al., 1964] :

- l'énergie E d'un système d'électrons en interaction est une fonctionnelle de la densité électronique qui s'écrit alors $E[\rho(r)]$,
- l'énergie E' associée à toute densité $\rho'(r)$ est toujours supérieure à l'énergie E_0 associée à l'état électronique fondamental caractérisé par la densité $\rho_0(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est alors recherchée, suivant le principe variationnel, par minimisation de l'énergie prise comme une fonctionnelle de la densité. La densité électronique est décrite à partir des orbitales moléculaires à un électron [KOHN et al., 1965], construites comme une combinaison linéaire de fonctions de base prédéfinies correspondant aux orbitales atomiques. Dans le programme GAMESS, les fonctions de base sont des fonctions gaussiennes ou des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. La base 6-311++G(d,p), dite à valence séparée (c'est-à-dire que les orbitales atomiques de cœur et de valence sont traitées différemment) a été utilisée pour l'ensemble des calculs. La notation de la base est explicitée dans la Table 7.1. L'intérêt de la méthode DFT repose sur la prise en compte, en un temps de calcul raisonnable, de l'interaction entre les électrons du système. La méthode DFT donne des résultats plus précis que la méthode Hartree-Fock (HF) qui suppose les électrons indépendants, chacun baignant dans un champ moyen représentant l'ensemble des autres électrons du système. La méthode HF prend en compte l'interaction d'échange entre électrons via le principe d'exclusion de Pauli. Dans le cadre de ce travail, la fonctionnelle hybride B3LYP a été utilisée pour représenter l'échange et la corrélation entre les électrons du système. L'idée est d'introduire une part d'énergie d'échange calculée par la méthode de Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange/corrélation calculée en DFT, dans le but de prendre en compte le degré de corrélation du système. Cette méthode de calcul, notée B3LYP/6-311++G(d,p), a été appliquée dans plusieurs travaux antérieurs [WENTHOLD, 1998 ; RUSSO et al., 2000 ; CAPRON et al., 2012 ; MACLOT et al., 2013] pour la caractérisation de l'énergie et de la géométrie des états de charge de petites molécules organiques, similaires à la molécule d'hydantoïne étudiée dans ce travail, ainsi que de leurs fragments.

Table 7.1 | Paramètres de la base 6-311++G(d,p) utilisée pour les calculs présentés dans ce travail.

6	les orbitales de cœur sont représentées par une fonction de base composée de 6 gaussiennes primitives.
311	les orbitales de valence sont représentées par trois fonctions de base, composées respectivement de 3, 1 et 1 gaussiennes primitives.
++	des orbitales plus diffuses sont ajoutées, à la fois sur les atomes d'hydrogène et d'hélium et sur les atomes plus lourds, pour mieux décrire les électrons non appariés.
G	les fonctions primitives sont des gaussiennes.
(d,p)	dans une molécule, la présence d'atomes proches (via les liaisons entre atomes) déforme les orbitales atomiques : des fonctions de polarisation sont ajoutées pour en tenir compte (les orbitales p polarisent les orbitales s et les orbitales d polarisent les orbitales d).

7.2 | Application aux situations expérimentales

Pour chaque arrangement possible des noyaux d'un système moléculaire constitué de N atomes, l'énergie de l'état fondamental peut être calculée par minimisation de l'énergie solution de l'équation de Schrödinger électronique. Pour un état de charge donné, la surface d'énergie potentielle (PES) en $3N - 6$ dimensions ($3N - 5$ pour les molécules linéaires) représente, pour chaque état électronique, l'énergie du système en fonction de sa géométrie. Les minima de la PES correspondent à des géométries stables du système tandis que les points selles sont des états de transition (TS). La minimisation de l'énergie potentielle permet de déterminer la géométrie et l'énergie initiale de la molécule avant interaction, la géométrie et l'énergie des différents états de charge ainsi que la géométrie et l'énergie des fragments formés. L'exploration de la surface d'énergie potentielle permet d'étudier les états intermédiaires de la fragmentation (TS).

Dans tous les calculs d'énergie présentés ici, l'énergie de point zéro (ZPE) est incluse. C'est l'énergie vibrationnelle que possède le système, à une température de 0 K :

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_i \frac{\hbar}{2} \omega_i \quad (7.1)$$

où ω_i est la pulsation de vibration du mode i . La ZPE, accessible numériquement pour chaque minimum et point selle, est donc ajoutée à l'énergie électronique.

État initial de la molécule neutre La molécule est initialement neutre, dans l'état électronique fondamental. Déterminer la géométrie et l'énergie initiale de la molécule revient donc, par un calcul d'optimisation de géométrie, à chercher le minimum global de la surface d'énergie potentielle. Cependant, le jet de molécules neutres étant produit par chauffage d'une poudre dans le four, de l'énergie est transmise aux modes de vibration de la molécule (Section 3.1.1). Il est alors nécessaire de déterminer la géométrie et l'énergie des isomères de la molécule (minima locaux sur la PES) ainsi que l'énergie des

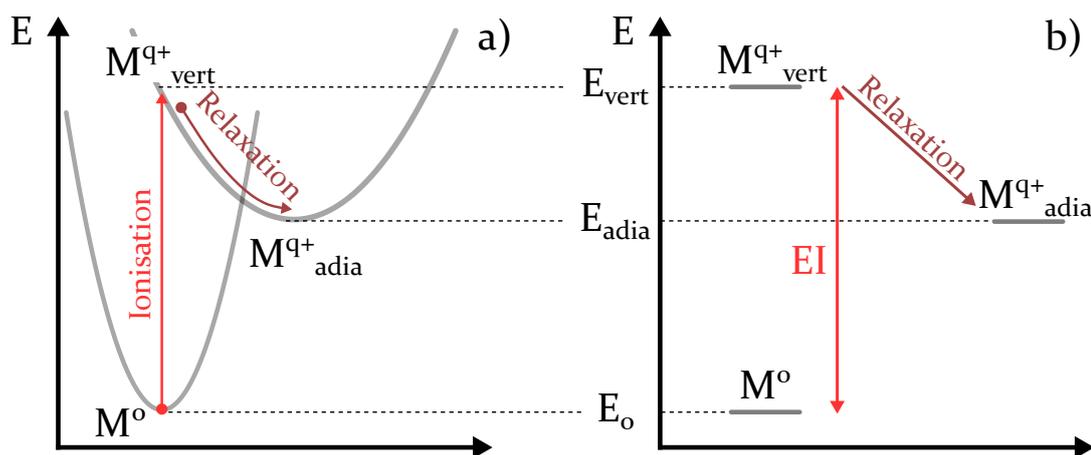


Figure 7.1 | a) Processus d'ionisation de Franck-Condon. b) Chemin énergétique correspondant à l'ionisation $M^0 \rightarrow M^{q+}$.

barrières d'activation correspondant aux états de transition entre la géométrie la plus stable et les isomères. La comparaison de l'énergie d'activation et de l'énergie thermique transmise par le four informe sur la possible déformation de la molécule avant l'interaction avec le projectile.

Ionisation de la molécule Suite à l'interaction avec le projectile, la molécule est ionisée. Plusieurs états de charge peuvent être atteints en fonction de la nature et de l'énergie du projectile. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'excitation électronique et l'ionisation se font dans une géométrie fixe du système. L'ionisation est alors considérée comme un processus de Franck-Condon (Figure 7.1.a) : la molécule initialement neutre M^0 est ionisée vers l'état M^{q+}_{vert} sans changer de géométrie (ionisation verticale) avant de relaxer vers la géométrie la plus basse en énergie M^{q+}_{adia} correspondant au minimum global de la PES de l'état de charge considéré. Le calcul se déroule en deux étapes :

- Le potentiel de q -ième ionisation de la molécule (noté EI sur la Figure 7.1.b) est donné par la différence entre l'énergie de la molécule dans son état fondamental E_0 et l'énergie E_{vert} du système de même géométrie auquel ont été arrachés q électrons. Cette énergie peut être vue comme l'énergie d'apparition de l'état de charge considéré et peut être mesurée expérimentalement.
- Dans un second temps, la géométrie de la molécule ionisée est optimisée de façon à déterminer l'énergie E_{adia} de la géométrie la plus stable de l'état de charge q .

Cette opération est répétée pour chaque état de charge considéré. Lors de la relaxation, l'énergie potentielle perdue par le système ne peut pas être dissipée dans l'environnement (molécule isolée dans le vide) mais peut être transmise aux degrés de liberté de rotation et de vibration de la molécule. Ainsi, si la différence d'énergie entre l'état vertical et l'état relaxé est trop élevée, il y a un risque d'isomérisation voire de fragmentation de la molécule, sans atteindre la forme stable de l'état de charge. Pour s'assurer de la stabilité de l'ion formé, un calcul de dynamique de type Dynamical

Reaction Coordinate (DRC) [TAKETSUGU et al., 1995] est réalisé. À partir de la géométrie de la molécule neutre à laquelle ont été arrachés les électrons (état vertical), l'évolution temporelle classique du système est calculée dans le champ de force dérivé de l'énergie calculée à chaque pas de temps. Lorsque un état stable (qui peut être un état fragmenté) est atteint, la géométrie du système oscille autour de cet état selon les modes de vibration de la molécule.

Fragmentation Dans le cas où l'ion moléculaire se dissocie, les fragments ioniques formés sont détectés expérimentalement et caractérisés par leur masse via le spectromètre de masse par temps de vol (Section 4.1). La géométrie et l'énergie sont alors calculées pour :

- chaque fragment ionique de la molécule dont la masse correspond à celle détectée,
- le fragment neutre complémentaire éventuel, en supposant qu'il n'y a pas de fragmentation supplémentaire du fragment neutre.

Dans le cadre de la recherche du chemin énergétique de la réaction, nous pouvons avoir à localiser un état de transition (TS) caractérisé par une fréquence de vibration imaginaire. Dans le but de valider le TS déterminé, un calcul de type Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) [FUKUI, 1970, 1981 ; SCHMIDT et al., 1985 ; MAEDA et al., 2015] est réalisé : la PES est explorée suivant le chemin de plus basse énergie pour s'assurer que les deux minima reliés par le TS correspondent bien aux géométries recherchées. La Figure 7.2 est un exemple de chemin énergétique de fragmentation pour une molécule AB^+ qui fragmente en $A^+ + B$. La différence entre l'énergie de l'ion moléculaire E_{AB} et l'énergie du TS E_{TS} est l'énergie minimale qu'il faut fournir au système pour que la voie de fragmentation soit accessible : cette énergie, mesurable expérimentalement (Chapitre 9) est appelée seuil énergétique de fragmentation ou énergie d'apparition (EA sur la Figure 7.2). L'énergie de l'état final E_{A+B} correspond à la somme de l'énergie de la géométrie optimisée de chaque fragment. L'énergie excédentaire $E_{TS} - E_{A+B}$ est transmise aux fragments sous forme d'énergie cinétique (notée KER pour Kinetic Energy Release) ou de vibration. Cette énergie est également mesurable expérimentalement (Sections 5.2.2

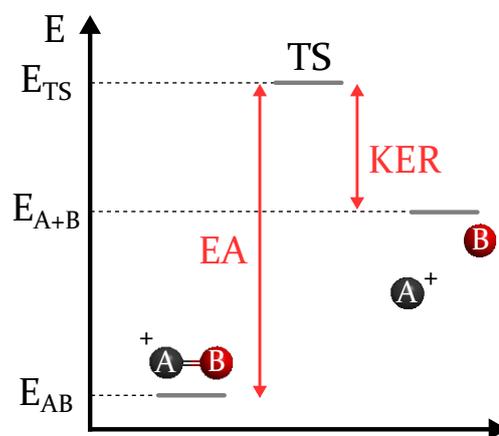
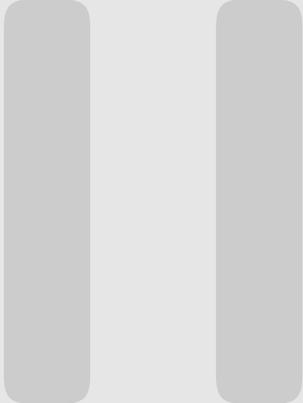


Figure 7.2 | Chemin énergétique correspondant à la fragmentation $AB \rightarrow A + B$.

et 5.2.4). Il est possible que plusieurs TS séparent la molécule de l'état fragmenté. Dans ce cas, l'énergie d'apparition correspond à la plus haute barrière énergétique et l'énergie cinétique emportée par les fragments est donnée par la différence d'énergie entre le dernier état de transition et l'état fragmenté. En pratique, si plusieurs chemins sont possibles (une masse détectée correspondant à plusieurs combinaisons d'atomes, créant une incertitude sur le fragment par exemple) le chemin de plus basse énergie et correspondant aux mesures de seuil et de KER sera considéré comme le plus probable.

Conclusion : Approche par la chimie théorique

Les méthodes théoriques employées (B3LYP/6-311++G(d,p)) permettent, par exploration de la PES, de déterminer la géométrie et l'énergie de l'état fondamental des différents états de charge de la molécule étudiée ainsi que des fragments observés. Les calculs permettent aussi de déterminer le chemin énergétique reliant la molécule à un état fragmenté. Nous avons ainsi accès au seuil énergétique de fragmentation et à l'énergie cinétique emportée par les fragments, deux grandeurs mesurables avec le dispositif SWEET. Nous cherchons alors un chemin de fragmentation théorique qui correspond aux mesures. Lorsque plusieurs chemins sont possibles, le chemin de plus basse énergie est considéré comme la voie de fragmentation la plus probable.



Résultats - Interaction de l'hydantoïne avec le vent solaire

- 8 Géométrie initiale et états de charge de la molécule d'hydantoïne 113**
 - 8.1 Molécule d'hydantoïne neutre 114
 - 8.2 États de charge de l'hydantoïne 117
- 9 Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons 123**
 - 9.1 Interaction de l'hydantoïne avec les électrons du vent solaire 125
 - 9.2 Seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation de l'hydantoïne 141
 - 9.3 Sections efficaces de fragmentation par impact d'électrons 159
- 10 Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions minoritaires du vent solaire 165**
 - 10.1 Fragmentation de l'Hyd¹⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire 167
 - 10.2 Fragmentation de l'Hyd²⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire 172
 - 10.3 Comparaison électrons/ions 178

8 | Géométrie initiale et états de charge de la molécule d'hydantoine

Sommaire

- 8.1 Molécule d'hydantoine neutre** 114
 - 8.1.1 Molécule neutre dans l'état fondamental - Hyd⁰ 114
 - 8.1.2 Isomérisation de la molécule neutre 115
- 8.2 États de charge de l'hydantoine** 117
 - 8.2.1 Simple ionisation - Hyd¹⁺ 117
 - 8.2.2 Double ionisation - Hyd²⁺ 119
 - 8.2.3 Triple ionisation - Hyd³⁺ 120

Ce chapitre présente les résultats des calculs, que nous avons réalisés au niveau de théorie DFT B3LYP/6-311++G(d,p) (Section 7.1), dans le but de déterminer les géométries et les énergies des premiers états de charge de la molécule d'hydantoine. La première section de ce chapitre est dédiée à la molécule neutre dans l'état électronique fondamental ainsi qu'à sa possible isomérisation dans le four, afin de déterminer la géométrie initiale de la molécule avant l'interaction avec l'ion ou l'électron projectile. Les géométries et les énergies d'ionisation pour les trois premiers états de charge de la molécule, susceptibles d'être atteints suite à l'interaction avec le projectile, sont présentés ensuite.

8.1 | Molécule d'hydantoine neutre

8.1.1 | Molécule neutre dans l'état fondamental - Hyd⁰

La géométrie stable de l'état électronique fondamental de la molécule d'hydantoine neutre Hyd⁰ (C₃N₂O₂H₄, $m = 100$ u.m.a), calculée par la méthode B3LYP/6-311++G(d,p) présentée en Section 7.1 est montrée en Figure 8.1.

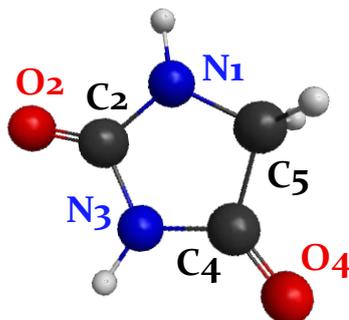


Figure 8.1 | Géométrie de l'état fondamental de la molécule d'hydantoine neutre Hyd⁰, calculée par la méthode DFT B3LYP/6-311++G(d,p). Les atomes sont étiquetés selon la référence [YU et al., 2004].

La molécule d'hydantoine se présente sous la forme d'un cycle composé des cinq atomes N⁽¹⁾, C⁽²⁾, N⁽³⁾, C⁽⁴⁾ et C⁽⁵⁾ se situant dans le même plan. Les deux atomes d'oxygène ainsi que l'atome d'hydrogène lié à l'azote N⁽³⁾ se trouvent également dans le plan du cycle. L'atome d'hydrogène lié à l'azote N⁽¹⁾ se trouve légèrement en dehors de ce plan : l'angle de torsion C⁽²⁾N⁽¹⁾HC⁽⁵⁾, défini par l'angle entre le plan contenant les atomes C⁽²⁾, N⁽¹⁾ et H et le plan contenant les atomes H, N⁽¹⁾ et C⁽⁵⁾ est de 168°. Les angles et les distances entre les atomes du cycle de la molécule d'hydantoine calculés dans ce travail sont donnés en Table 8.1, et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les distances inter-atomiques calculées ici sont globalement en bon accord avec les distances obtenues théoriquement par ILDIZ et al. en utilisant le code Gaussian09 et la méthode B3LYP/6-31++G(d,p) [ILDIZ et al., 2012] et par BACCHUS-MONTABONEL en utilisant le code MOLPRO et la méthode CASSCF/6-311G(d,p) [BACCHUS-MONTABONEL, 2016], ainsi qu'avec les valeurs mesurées par YU et al. par cristallographie aux rayons X [YU et al., 2004]. La distance C⁽⁴⁾-C⁽⁵⁾ calculée dans ce travail grâce au code GAMESS : $d_{C^{(4)}-C^{(5)}} = 1,534$ Å est légèrement plus longue (+0,07 Å) par rapport aux distances calculées avec les codes Gaussian09 [ILDIZ et al., 2012] et MOLPRO [BACCHUS-MONTABONEL, 2016]. Les angles calculés entre les atomes du cycle sont en accord, à deux degrés près, avec les valeurs de la littérature.

Table 8.1 | Comparaison de la géométrie optimisée de l'hydantoine neutre obtenue dans ce travail (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) avec les valeurs de la littérature *[YU et al., 2004], †[ILDIZ et al., 2012], †[BACCHUS-MONTABONEL, 2016].

	Ce travail	Rayons X*	B3LYP/6-31++G(d,p)†	CASSCF/6-311G(d,p)†
Distance (Å)				
N ⁽¹⁾ -C ⁽²⁾	1,371	1,371	1,372	1,370
N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾	1,451	1,457	1,478	1,464
C ⁽²⁾ -N ⁽³⁾	1,413	1,393	1,393	1,391
N ⁽³⁾ -C ⁽⁴⁾	1,378	1,367	1,399	1,374
C ⁽⁴⁾ -C ⁽⁵⁾	1,534	1,460	1,461	1,459
Angle (°)				
N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁴⁾	102,48	104,7	103,88	
C ⁽²⁾ -N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾	113,17	109,4	110,22	
N ⁽³⁾ -C ⁽²⁾ -N ⁽¹⁾	105,20	107,4	107,4	
C ⁽⁴⁾ -N ⁽³⁾ -C ⁽²⁾	113,65	111,67	111,39	
C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁴⁾ -N ⁽³⁾	105,28	106,8	107,11	

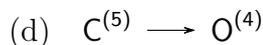
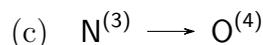
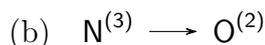
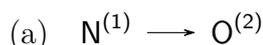
8.1.2 | Isomérisation de la molécule neutre

Comme indiqué en Section 3.1.1, la production du jet moléculaire pour la réalisation d'expériences de collision avec des électrons ou des ions nécessite le chauffage de la molécule dans un four à une température $T = 120$ °C, ce qui, en supposant l'équilibre thermodynamique dans le four, transmet une énergie à la molécule donnée par :

$$U = (3N - 6)k_B T = 0,914 \text{ eV} \quad (8.1)$$

avec $N = 11$ le nombre d'atomes dans la molécule et $k_B = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K la constante de Boltzmann. Cette énergie est répartie dans les degrés de liberté de vibration et de rotation de la molécule et peu conduire à sa déformation. Les énergies de liaison C-C, C-N et C=O étant de l'ordre de 3,59 eV, 3,17 eV, 8,30 eV respectivement [ZUMDAHL et al., 2010], l'énergie transmise à la molécule par chauffage est trop faible, même si elle se retrouve intégralement dans un seul mode de vibration, pour induire la dissociation de la molécule. Cependant, nous devons considérer la possibilité d'une isomérisation par transfert d'atomes d'hydrogène au sein de la molécule, ce qui induirait une incertitude sur la géométrie de la molécule neutre au moment de l'interaction. En supposant que les transferts entre sites contigus sont ceux dont l'énergie d'activation est la plus basse, nous avons considéré les quatre transferts suivants (le transfert

$C^{(5)} \rightarrow N^{(1)}$ n'est pas considéré en vertu de la règle de l'octet) :



Ces isomérisation correspondent au passage de la forme cétone $C=O$ à la forme énol $C-OH$. Les géométries optimisées correspondantes sont présentées en Figure 8.2, ainsi que les énergies ΔE de chaque tautomère par rapport à l'énergie de la géométrie la plus stable (au centre de la Figure 8.2) et l'énergie EA de la barrière de potentiel correspondant à la géométrie optimisée de l'état de transition. La barrière de potentiel la plus basse correspond au cas (d) $C^{(5)} \rightarrow O^{(4)}$: $EA = 2,28$ eV, ce qui est supérieur à l'énergie interne transmise à la molécule dans le four (partie en haut à droite de la Figure 8.2). Ainsi, nous admettons qu'il n'y a pas d'isomérisation de la molécule dans le four. Deux conséquences ressortent de ce résultat :

- la géométrie initiale de la molécule au moment de l'interaction est la géométrie stable de l'état fondamental (Figure 8.1),
- tout transfert d'hydrogène observé est dû à une réaction induite par l'interaction entre la molécule cible et le projectile.

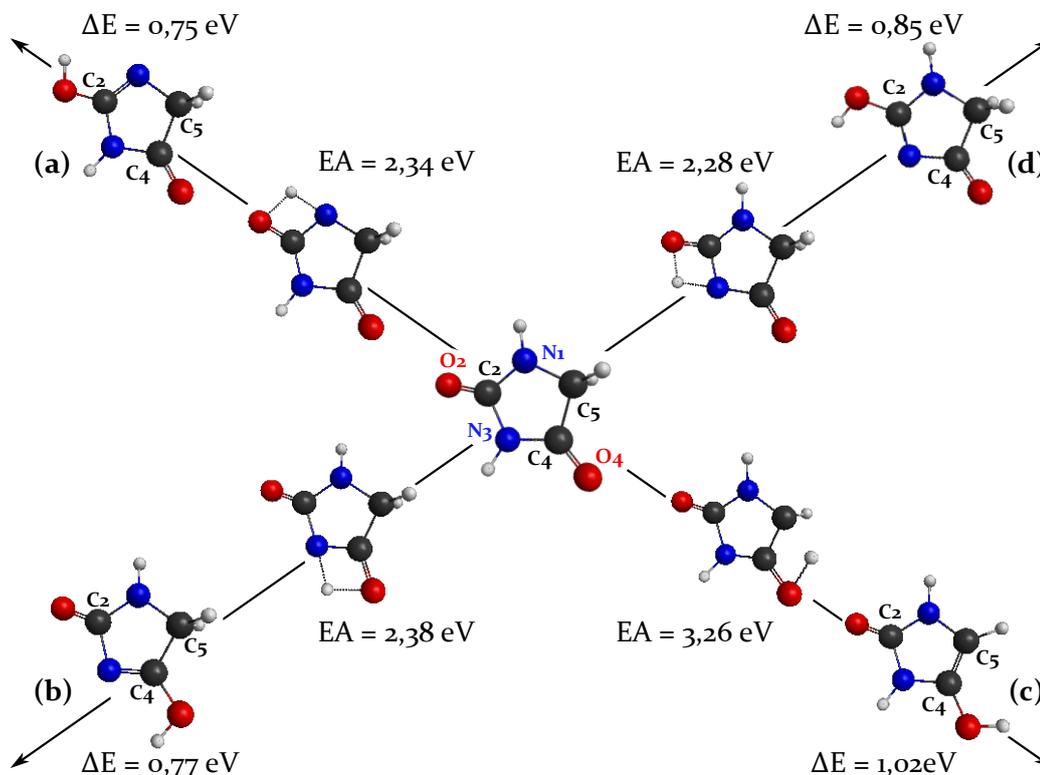


Figure 8.2 | Géométries et énergies calculées pour les isomérisations de la molécule d'hydantoïne neutre par transfert d'hydrogènes entre atomes voisins. ΔE : énergie de l'isomère par rapport à la forme la plus stable de la molécule, EA : énergie de l'état de transition par rapport à la forme la plus stable de la molécule, représentée au centre de la figure.

8.2 | États de charge de l'hydantoïne

Suite à l'interaction avec l'ion ou l'électron projectile, la molécule initialement neutre est susceptible d'être ionisée. Dans ce travail, l'étude de la fragmentation de la molécule suite à l'ionisation par impact d'électron ou d'ion se limite aux trois premiers états de charge de la molécule d'hydantoïne. Il existe deux justifications à cette limite :

- aucun évènement résultant de la fragmentation d'un ion moléculaire de charge q supérieure à 3 n'est observé expérimentalement, que ce soit dans le cas des ions ou des électrons,
- dans le cas des ions projectiles avec lesquels nous avons travaillé, la triple capture n'est pas autorisée pour l' He^{2+} et le modèle classique de la barrière prévoit que les évènements de capture de plus de trois électrons par l' O^{6+} sur l'hydantoïne représente moins de 5% de l'ensemble des évènements d'ionisation (Section 1.3.1).

Afin de déterminer les potentiels d'ionisation ainsi que la géométrie de la molécule ionisée à la suite de l'interaction, les calculs de géométrie et d'énergie pour les états de charge de l'hydantoïne jusqu'à $q = +3$ ont été réalisés. Les énergies d'ionisation (état vertical : q électrons sont arrachés à la molécule dans la géométrie stable de l'état neutre) et les énergies de la forme relaxée (état adiabatique : géométrie optimisée de l'état électronique fondamental pour la charge q , voir Section 7.2) sont résumées en Table 8.2, par rapport à l'énergie de la molécule neutre dans l'état électronique fondamental. Chaque état de charge est commenté dans les sections suivantes.

Table 8.2 | Énergie d'ionisation et énergie de la forme relaxée de la molécule d'hydantoïne en fonction de l'état de charge q , par rapport à l'énergie de l'état fondamental de la forme neutre.

q	Vertical (eV)	Adiabatique (eV)
+1	10,0	9,7
+2	27,1	22,7
+3	50,2	×

8.2.1 | Simple ionisation - Hyd¹⁺

L'énergie de première ionisation de l'hydantoïne est trouvée par le calcul à 10,0 eV au dessus de l'énergie de l'état fondamental de la forme neutre. Cette valeur est en bon accord avec les études précédentes : VONDRÁK et al. ont trouvé une énergie d'ionisation $EI_{\text{vert}(\text{Hyd}^{1+})} = 10,20 \pm 0,05$ eV par spectroscopie photoélectronique [VONDRÁK et al., 1988] et l'étude théorique de BACCHUS-MONTABONEL donne $EI_{\text{vert}(\text{Hyd}^{1+})} = 9,91$ eV [BACCHUS-MONTABONEL, 2016]. L'ensemble de ces données est résumé en Table 8.3. La géométrie relaxée de l'ion moléculaire Hyd¹⁺ dans l'état électronique fondamental, dont l'énergie calculée se situe 9,7 eV au dessus de l'hydantoïne neutre, soit seulement

Table 8.3 | Comparaison de l'énergie de première ionisation de l'hydantoine obtenue théoriquement au cours de cette thèse[†] avec les valeurs obtenues lors d'études antérieures. *[BACCHUS-MONTABONEL, 2016], [☆][VONDRÁK et al., 1988].

Auteur	Méthode	EI (eV)
RENOUD et al. [†]	Th DFT(B3LYP)/6-311G(d,p)++	10,0
BACCHUS-MONTABONEL [*]	Th CASSCF/6-311G**	9,91
VONDRÁK et al. [☆]	Exp Spectroscopie photoélectronique	10,20 ± 0,05

Table 8.4 | Distances intermoléculaires et angles calculés pour la géométrie optimisée du cation d'hydantoine Hyd¹⁺.

Distance (Å)	
N ⁽¹⁾ -C ⁽²⁾	1,425
N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾	1,412
C ⁽²⁾ -N ⁽³⁾	1,411
N ⁽³⁾ -C ⁽⁴⁾	1,362
C ⁽⁴⁾ -C ⁽⁵⁾	1,579
Angle (°)	
N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁴⁾	101,58
C ⁽²⁾ -N ⁽¹⁾ -C ⁽⁵⁾	113,24
N ⁽³⁾ -C ⁽²⁾ -N ⁽¹⁾	104,57
C ⁽⁴⁾ -N ⁽³⁾ -C ⁽²⁾	113,52
C ⁽⁵⁾ -C ⁽⁴⁾ -N ⁽³⁾	105,23

0,3 eV en dessous de l'énergie de première ionisation verticale, est présentée en Figure **8.3.a**. Les distances inter-atomiques ainsi que les angles entre les liaisons du cycle sont donnés en Table **8.4**. La géométrie du cation d'hydantoine est très proche de la géométrie de l'hydantoine neutre : la molécule conserve sa structure cyclique. Il existe cependant plusieurs différences notables entre la géométrie du cation et la géométrie de la forme neutre :

- Le cycle est distordu : l'angle de torsion C⁽²⁾N⁽³⁾C⁽⁴⁾C⁽⁵⁾, défini par l'angle entre le plan contenant les atomes C⁽²⁾, N⁽³⁾ et C⁽⁴⁾ et le plan contenant les atomes N⁽³⁾, C⁽⁴⁾, C⁽⁵⁾ est de 12,6° dans le cation, contre 0,25° dans la forme neutre.
- L'atome d'hydrogène lié à l'azote N⁽¹⁾ est plus en retrait par rapport au cycle : l'angle de torsion C⁽²⁾N⁽¹⁾HC⁽⁵⁾ est de 154,14° dans le cation contre 168,0° dans la forme neutre.
- La liaison C⁽⁴⁾-C⁽⁵⁾ est plus étirée : 1,579 Å dans le cation contre 1,534 Å dans la neutre.
- La liaison N⁽¹⁾-C⁽²⁾ est également plus étirée : 1,425 Å dans le cation contre 1,371 Å dans la neutre.

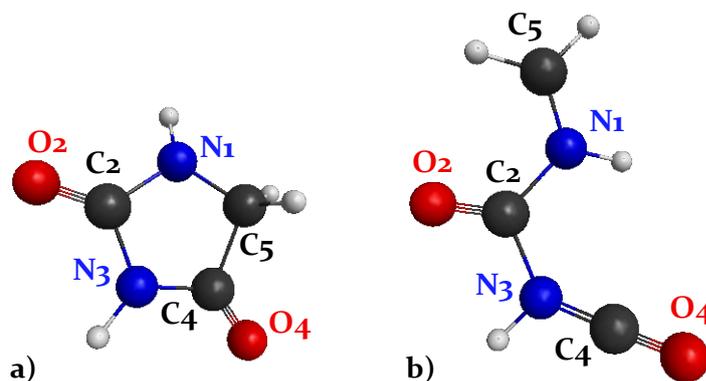


Figure 8.3 | Géométries stables de l'état électronique fondamental des deux premiers états de charge de l'hydantoïne, calculées par la méthode DFT B3LYP/6-311++G(d,p). **a)** Hyd¹⁺. **b)** Hyd²⁺.

8.2.2 | Double ionisation - Hyd²⁺

L'énergie de seconde ionisation de l'hydantoïne se situe 27,1 eV au dessus de l'énergie de l'hydantoïne neutre. La structure de l'ion Hyd²⁺ dans l'état électronique fondamental est donnée en Figure **8.3.b** : le cycle est ouvert au niveau de la liaison C⁽⁴⁾-C⁽⁵⁾. Contrairement au cas du cation Hyd¹⁺, la différence entre les potentiels de double ionisation verticale et adiabatique est élevée : 4,4 eV pour le dication contre 0,3 eV pour le cation (Table **8.2**). Le jet moléculaire se trouvant expérimentalement dans le vide, il est possible que cette énergie soit transmise aux degrés de liberté de rotation et de vibration de la molécule, ce qui peut entraîner sa déformation voire sa dissociation. Pour nous assurer que la forme relaxée de l'hydantoïne doublement chargée peut être atteinte sans isomérisation ou fragmentation, nous avons réalisé un calcul de dynamique de type DRC (Section 7.2). Les conditions initiales du calcul sont les suivantes :

- la position des atomes est donnée par la géométrie de l'état fondamental de la molécule neutre Hyd⁰ (structure en haut à gauche sur la Figure **8.4**),
- la charge de la molécule est $q = +2$,
- la vitesse des atomes est nulle, la ZPE (Section 7.1) n'est pas prise en compte pour ce calcul.

Le résultat du calcul, pour un temps d'intégration de 750 fs, est présenté sur la Figure **8.4** qui montre l'évolution temporelle de l'énergie potentielle du système moléculaire, référencée par rapport à l'énergie de double ionisation verticale. La molécule relaxe par ouverture du cycle (géométrie en bas à gauche de la Figure **8.4**) : l'énergie potentielle diminue puis se stabilise en oscillant selon les modes de vibration et de rotation de la molécule, sous l'effet de l'énergie interne. Comme le montrent les géométries à divers instants sur la Figure **8.4**, la molécule ne se fragmente pas sur l'échelle de temps considérée.

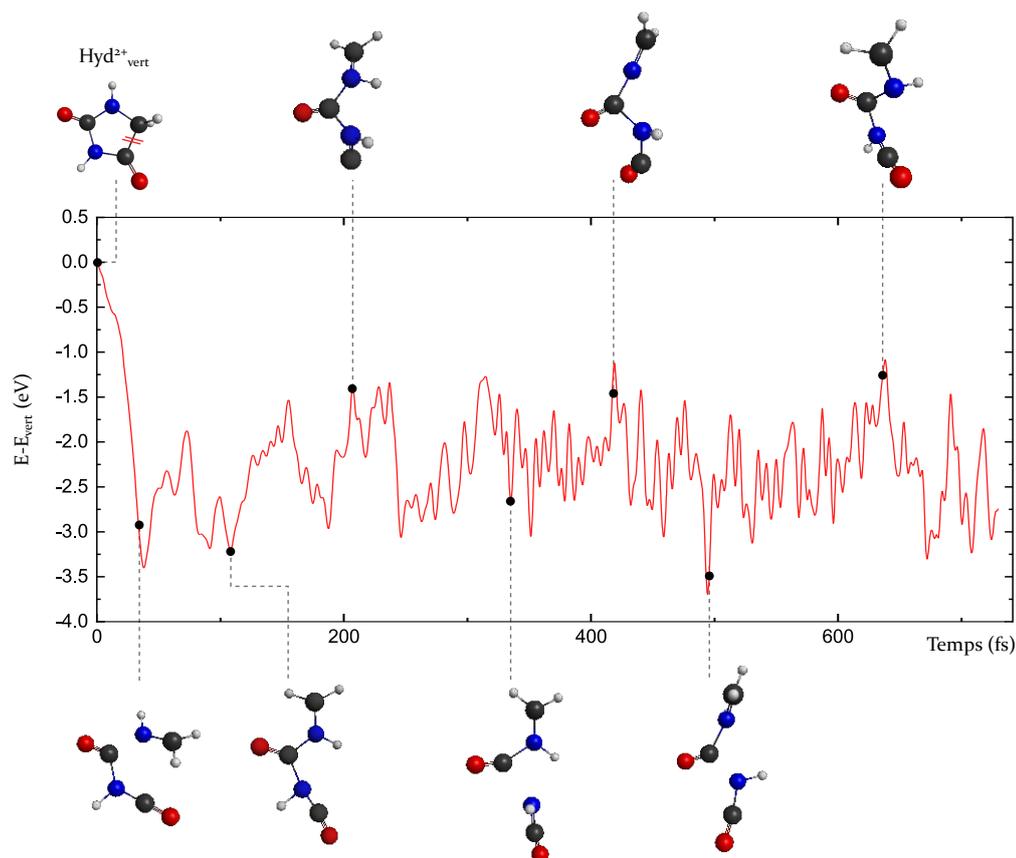


Figure 8.4 | Résultats du calcul DRC initialisé sur l'état $\text{Hyd}_{\text{vert}}^{2+}$ résultant de la double ionisation verticale de l'hydantoïne, par un processus de Franck-Condon. L'énergie en ordonnée est référencée par rapport à l'énergie de l'état $\text{Hyd}_{\text{vert}}^{2+}$.

8.2.3 | Triple ionisation - Hyd^{3+}

Le seuil de troisième ionisation de l'hydantoïne est déterminé à 50,2 eV. Aucune forme stable de l'ion Hyd^{3+} n'a été trouvée par le calcul : le calcul d'optimisation de géométrie converge vers un état fragmenté $29^+ + 71^{2+}$ en ouvrant les liaisons $\text{C}^{(4)}-\text{C}^{(5)}$ et $\text{N}^{(1)}-\text{C}^{(2)}$. Ce résultat est confirmé par un calcul DRC initialisé sur la géométrie de l'état fondamental de la molécule neutre Hyd^0 (Figure 8.1), à laquelle trois électrons ont été retirés. L'évolution temporelle de l'énergie potentielle du système moléculaire, référencée par rapport à l'énergie de triple ionisation verticale, présentée en Figure 8.5, montre une forte diminution de l'énergie du système, correspondant à la fragmentation et la séparation des fragments chargés par répulsion coulombienne. Ce résultat n'est pas surprenant pour une petite molécule telle que l'hydantoïne dans laquelle les charges sont relativement proches, ce qui favorise la fragmentation par répulsion des charges.

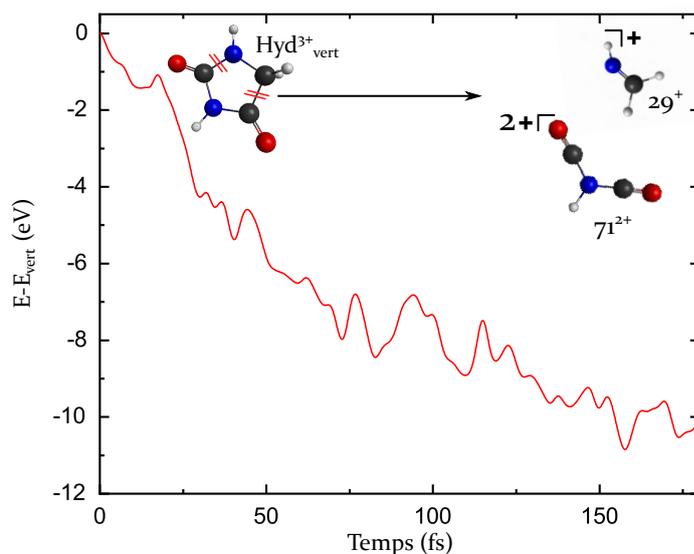


Figure 8.5 | Résultats du calcul DRC initialisé sur l'état $\text{Hyd}_{\text{vert}}^{3+}$ résultant de la triple ionisation verticale de l'hydantoïne, par un processus de Franck-Condon. L'énergie en ordonnée est référencée par rapport à l'énergie de l'état $\text{Hyd}_{\text{vert}}^{3+}$.

Conclusion : Géométrie et états de charge de la molécule d'hydantoïne

Les résultats des calculs théoriques sur les états de charge de la molécule d'hydantoïne nous apportent quatre informations importantes :

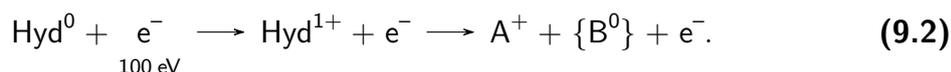
- Il existe une forme stable de l'hydantoïne simplement chargée Hyd^{1+} , de rapport masse sur charge $m/q = 100$, qui doit donc être observable expérimentalement.
- Il existe également une forme stable de l'hydantoïne doublement chargée Hyd^{2+} , de rapport masse sur charge $m/q = 50$, qui doit donc être visible sur les spectres expérimentaux. Les calculs montrent que l'ion Hyd^{2+} possède une géométrie ouverte, ce qui rend le dication potentiellement plus réactif que le cation de géométrie cyclique. Cette réactivité peut être intéressante dans le cadre de la formation de molécules prébiotiques plus complexes.
- L'ion Hyd^{3+} ($m/q = 33,3$) étant instable, il ne doit pas être observé dans les spectres de masse issus de l'ionisation et de la fragmentation de l'hydantoïne.
- La molécule d'hydantoïne présente une faible résistance à la charge et fragmente pour $q \geq +3$, ce qui est attendu de part sa taille.

- le seuil énergétique d'apparition est mesuré expérimentalement (Section 9.2.1 pour le monocation d'hydantoïne et Section 9.2.2 pour le dication),
- à partir des mesures expérimentales, un chemin énergétique de fragmentation est proposé au niveau du seuil en appliquant les méthodes théoriques (présentées en Chapitre 7) qui permettent de calculer les points stationnaires du chemin de réaction considéré.

9.1 | Interaction de l'hydantoine avec les électrons du vent solaire

9.1.1 | Simple ionisation

Nous avons dans un premier temps déterminé les principales voies de fragmentations du cation d'hydantoine Hyd^{1+} suite à l'ionisation par impact d'électrons à 100 eV simulant le vent solaire :



L'enregistrement des données "évènement de collision" par "évènement de collision" permet de sélectionner les évènements 1STOP pour lesquels exactement un ion est détecté, ce qui correspond principalement à l' Hyd^{1+} non fragmenté et à sa fragmentation. En plus petite proportion, les états de charges supérieurs non fragmentés et la fragmentation des états de charge supérieurs à $q = +1$ sans séparation de charge, mènent également à la formation d'un seul ion. Les évènements 1STOP représentent 98% des évènements détectés. Ce ratio est du même ordre de grandeur que le rapport simple ionisation/ionisation totale lors de l'ionisation de H_2O [KING et al., 2008] ou CO_2 [TIAN et al., 1998] par des électrons de 100 eV.

Pour chaque ion détecté, le TOF est mesuré par le TOF-MS. Le spectre de TOF calibré en masse des évènements 1STOP, obtenu en comptant le nombre d'ions détectés en fonction de leur TOF, est présenté en Figure 9.1.

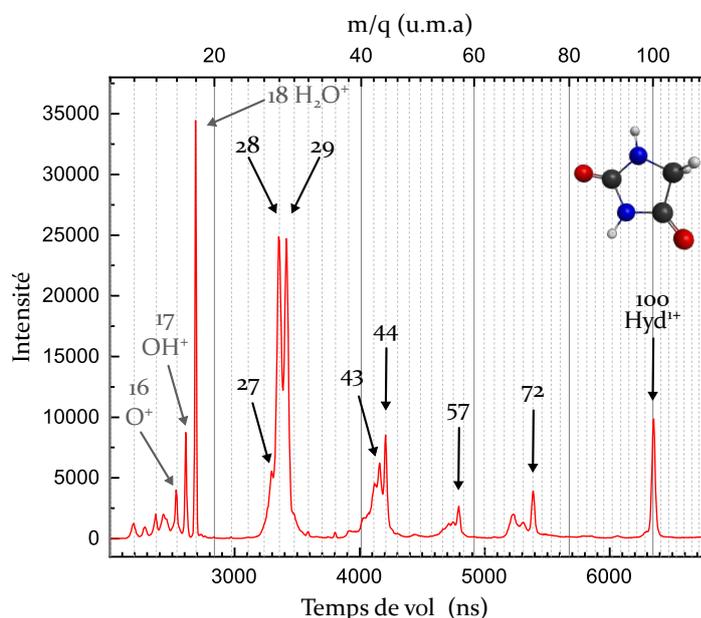


Figure 9.1 | Spectre de fragmentation 1STOP de la molécule d'hydantoine par impact d'électrons à 100 eV.

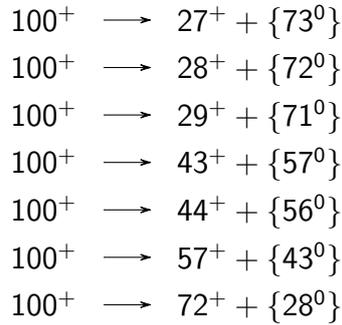
Le pic de TOF du cation d'hydantoine non fragmenté de rapport masse sur charge $\mu = 100$, dont la largeur dépend de la résolution expérimentale du spectromètre ainsi

que de la vitesse des molécules dans le jet, permet de déduire la résolution en masse sur charge, dans les conditions de travail adoptées ici, de la mesure :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = 2 \frac{\Delta TOF}{T_0} = 0,01 \quad (9.3)$$

Cette résolution, en accord avec la résolution mesurée lors de l'expérience test sur la fragmentation du CO_2 (Section 5.2.4), permet de résoudre des pics de rapport masse sur charge consécutifs mais ne nous permet pas de distinguer les rapports masse sur charge demi-entiers, qui seraient la signature d'un fragment doublement chargé.

En plus du cation d'hydantoïne non fragmenté (Hyd^{1+} , 100 u.m.a), le spectre révèle plusieurs voies de fragmentations principales (les fragments neutres complémentaires de l'ion détecté sont notés $\{m^0\}$ où m représente la masse totale des fragments neutres) :



On note également la présence d'eau résiduelle (H_2O , 18 u.m.a) et de ses fragments OH^+ et O^+ dans l'enceinte. Ils sont également présents sur les spectres de fragmentation du CO_2 par impact d'électron ainsi que sur les spectres sans jet de molécule cible. Par la suite, l'eau résiduelle sera utilisée pour calibrer l'énergie des électrons.

Afin de quantifier l'importance relative de chaque fragment, nous calculons :

- d'une part le rapport de branchement (BR pour branching ratio) défini pour chaque ion de masse $m = i$ par :

$$\lambda_i = \frac{\int_{t_1}^{t_2} S_{A_i}(\tau) d\tau}{\int_{t_0}^{t_f} S_{\text{tot}}(\tau) d\tau} \quad (9.4)$$

où $S_{A_i}(\tau)$ et $S_{\text{tot}}(\tau)$ sont le nombre d'évènements dans l'intervalle de temps $d\tau$ dans le pic correspondant au fragment A_i^{q+} et dans le spectre total enregistré respectivement, t_1 et t_2 sont les limites temporelles du pic de TOF correspondant à l'ion A_i^{q+} et t_0 et t_f sont les limites temporelles du spectre de TOF,

- d'autre part l'intensité relative de chaque fragment par rapport à l'ion d'hydantoïne simplement chargé non fragmenté ($m = 100$ u.m.a), définie par :

$$\lambda_{100} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} S_{A_i}(\tau) d\tau}{\int_{t_a}^{t_b} S_{100}(\tau) d\tau} \quad (9.5)$$

où $S_{A_i}(\tau)$ et $S_{100}(\tau)$ sont respectivement le nombre d'évènements dans l'intervalle de temps $d\tau$ dans le pic correspondant au fragment A_i^{q+} et dans le pic correspondant à l' Hyd^{1+} non fragmenté.

Table 9.1 | Intensités relatives et identification proposée pour les cations formés suite à la fragmentation de l'Hyd¹⁺ après ionisation par impact d'électrons à 100 eV. λ_i : intensité de la masse i relativement à l'ensemble du spectre. λ_{100} : intensité relativement au cation d'Hyd¹⁺ non fragmenté.

m/q	$\lambda_i(\%, \delta\lambda/\lambda = 1\%)$	$\lambda_{100}(\%, \delta\lambda/\lambda = 1\%)$	Identification possible
27	8,5	111,0	CNH ⁺
28	24,8	323,9	CNH ₂ ⁺ /CO ⁺
29	23,9	311,6	CNH ₃ ⁺ /COH ⁺
30	1,1	14,1	CH ₂ O ⁺ /NCH ₄ ⁺
36	0,1	1,1	C ₂ N ₂ OH ₄ ²⁺ /C ₂ NO ₂ H ₂ ²⁺
38	0,6	8,2	C ₂ N ⁺
40	2,3	30,5	C ₂ NH ₂ ⁺
42	5,6	73,5	C ₂ OH ₂ ⁺ /CNO ⁺
43	5,6	73,7	CNOH ⁺
44	5,1	67,0	CNOH ₂ ⁺
55	1,0	13,5	C ₂ NOH ⁺
56	1,2	13,3	C ₂ NOH ₂ ⁺
57	1,5	19,7	C ₂ NOH ₃ ⁺
68	2,9	38,2	C ₂ NOH ₂ ⁺
70	1,5	19,0	C ₂ N ₂ OH ₂ ⁺
72	2,8	37,0	C ₂ N ₂ OH ₄ ⁺ /C ₂ NO ₂ H ₂ ⁺
100	7,7	100	Hyd ¹⁺

Les rapports de branchements pour les principales voies de fragmentation du cation d'hydantoïne sont présentés en Table 9.1, ainsi que les identifications possibles de chaque fragment. L'incertitude pour l'ensemble des BR est majorée par l'incertitude statistique $\delta\lambda/\lambda = 1\%$ sur le pic de plus faible amplitude ($m/q = 36$).

Le spectre est largement dominé par la fragmentation de la molécule avec une prédominance des petits fragments, de masse inférieure à 50 u.m.a, qui représentent 81,4% des ions formés. Les fragmentations menant aux ions de masse $m = 28$ u.m.a ainsi que $m = 29$ u.m.a sont largement majoritaires et représentent près de 50% des ions formés. Les positions possibles pour les fragments principaux au sein de la molécule d'hydantoïne simplement ionisée sont discutées par la suite.

Fragment 28⁺ L'ion 28⁺ résulte de l'émission d'un fragment neutre de masse $m = 72$ u.m.a ou d'un ensemble de fragments neutres dont la masse totale est $m = 72$ u.m.a. L'ion 28⁺, dont les positions possibles au sein de la molécule sont données en Figure 9.2.a, est identifié comme :

- le fragment CO⁺ dont deux exemplaires sont présents dans la molécule : C⁽²⁾O⁽²⁾ et C⁽⁴⁾O⁽⁴⁾ (cas 1 et 2 respectivement, en rouge sur la Figure 9.2.a),
- ou le fragment CNH₂⁺, en bleu sur la Figure 9.2.a, qui implique un transfert d'hydrogène de C⁽⁵⁾ à O⁽⁴⁾ formant l'ion C⁽⁵⁾HN⁽¹⁾H⁺ (cas 3a) ou de N⁽¹⁾ à O⁽²⁾

formant l'ion $C^{(5)}H_2N^{(1)+}$ (cas 3b).

Il est possible, comme nous le verrons par la suite, que la fragmentation se fasse en plusieurs étapes, avec l'émission successive de plusieurs fragments neutres. Les éventuels transferts d'hydrogène peuvent alors avoir lieu vers d'autres atomes.

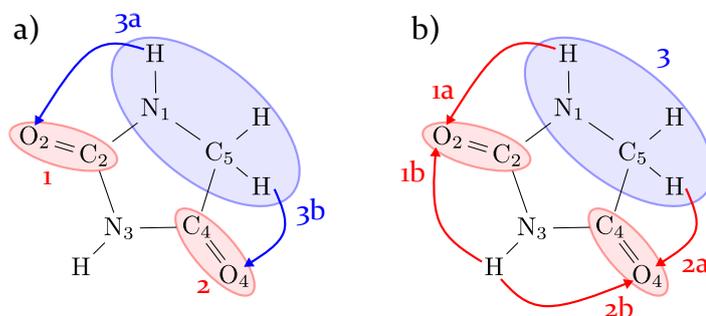


Figure 9.2 | a) Positions possibles pour le fragment de masse $m = 28$ u.m.a identifié comme CO (en rouge) ou CNH_2 avec un transfert d'hydrogène (en bleu). Le fragment complémentaire est le fragment de masse $m = 72$ u.m.a b) Positions possibles pour le fragment de masse $m = 29$ u.m.a identifié comme COH avec un transfert d'hydrogène (en rouge) ou CNH_2 (en bleu).

Fragment 29⁺ Le fragment de masse $m = 29$ u.m.a s'accompagne de l'émission d'un fragment ou d'un ensemble de fragments neutres de masse $m = 71$ u.m.a. Les positions possibles, au sein de la molécule d' Hyd^{1+} , sont montrées en Figure 9.2.b. L'ion 29⁺ est identifié soit comme le fragment $C^{(5)}H_2N^{(1)+}H^+$ (cas 3, en bleu sur la Figure 9.2.b), qui ne nécessite pas de réarrangement d'atomes, soit comme le fragment $C^{(2)}O^{(2)}H^+$ ou $C^{(4)}O^{(4)}H^+$ (en rouge sur la Figure 9.2.b) qui nécessite un transfert d'hydrogène (symbolisé par les flèches rouges sur la Figure 9.2.b). De la même façon que pour l'ion 28⁺, l'émission de l'ion 29⁺ peut être le fruit de l'émission successive de plusieurs fragments neutres.

Fragment 27⁺ Le fragment de masse $m = 27$ u.m.a, identifié comme CNH^+ , implique la perte ou le transfert de deux atomes d'hydrogène.

Fragment 72⁺ Le fragment de masse $m = 72$ u.m.a est le fragment complémentaire du fragment de masse $m = 28$ u.m.a. Comme dans le cas de l'émission de l'ion 28⁺, le fragment neutre de masse $m = 28$ u.m.a est identifié soit comme le fragment CO soit comme le fragment CNH_2 impliquant un transfert d'hydrogène : les positions correspondantes au sein de la molécule sont indiquées en Figure 9.2.a.

Fragment 43⁺ L'ion 43⁺ est identifié comme le fragment $HNCO^+$. Il existe trois positions possibles pour ce fragment, indiquées sur la Figure 9.3, ce qui peut expliquer son abondance dans le spectre de fragmentation.

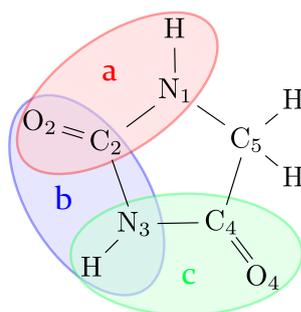


Figure 9.3 | Positions possibles du fragment CNOH de masse $m = 43$ u.m.a au sein de la molécule d'hydantoïne simplement chargée. Le fragment complémentaire est le fragment de masse $m = 57$ u.m.a

Fragment 57^+ Le fragment de masse $m = 57$ u.m.a est le complémentaire du fragment de masse $m = 43$ u.m.a. Les rapports de branchement $\lambda_{43} = 5,6\%$ et $\lambda_{57} = 1,5\%$ indiquent que la charge est préférentiellement située sur le fragment de masse $m = 43$ u.m.a.

Fragment 44^+ Le fragment de masse $m = 44$ u.m.a, identifié comme CNOH_2^+ , implique nécessairement un transfert d'hydrogène. Trois positions sont possibles pour ce fragment, indiquées sur la Figure 9.4. Si l'émission de la masse $m = 56$ u.m.a neutre se fait en plusieurs étapes, les transferts d'hydrogène peuvent être différents de ceux indiqués par les flèches sur la Figure 9.4.

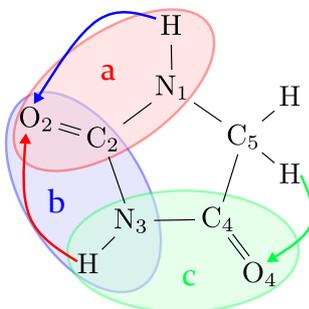


Figure 9.4 | Positions possibles, dans la molécule d'hydantoïne simplement chargée, du fragment CNOH_2 de masse $m = 44$ u.m.a. Les transferts d'hydrogène nécessaires à chaque voie de fragmentation sont indiqués par des flèches.

À ce stade, les données expérimentales ne nous permettent pas de privilégier un mécanisme de réaction particulier pour les fragmentations observées. Il est d'ailleurs probable que plusieurs voies de fragmentation contribuent à la formation de chaque ion. La mesure des seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation (Section 9.2.1) fournit une donnée quantitative supplémentaire qui sera exploitée pour proposer un chemin de réaction accessible lorsque l'énergie déposée est proche du seuil.

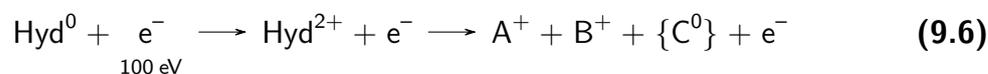
Malgré une forte dominance de la fragmentation, la présence dans le spectre de masse de l'ion Hyd^{1+} non fragmenté (7,7% du spectre) indique :

- d'une part, qu'une forme stable du cation à l'échelle de la microseconde est formé, impliquant une certaine résistance de la molécule d'hydantoïne à l'interaction avec les électrons du vent solaire,
- d'autre part, que les électrons déposent dans ce cas une énergie inférieure au seuil de double ionisation de la molécule ($E_{\text{Hyd}^{2+}} = 27,1 \text{ eV}$).

L'ion d'hydantoïne doublement chargé de rapport masse sur charge $m/q = 50$ n'est pas visible sur le spectre 1STOP, ce qui semble indiquer que l' Hyd^{2+} fragmente facilement dès sa double ionisation par impact d'électrons à 100 eV.

9.1.2 | Double ionisation

Les fragments provenant de la dissociation avec séparation de charge du dication d'hydantoïne Hyd^{2+} selon :



sont extraits en sélectionnant les évènements 2STOP, pour lesquels exactement deux ions sont détectés. La corrélation entre les fragments A^+ et B^+ est étudiée grâce à la carte de corrélation, présentée en Figure 9.5. Elle indique le nombre d'évènements menant à la détection du couple A^+/B^+ en fonction des TOF des deux ions détectés.

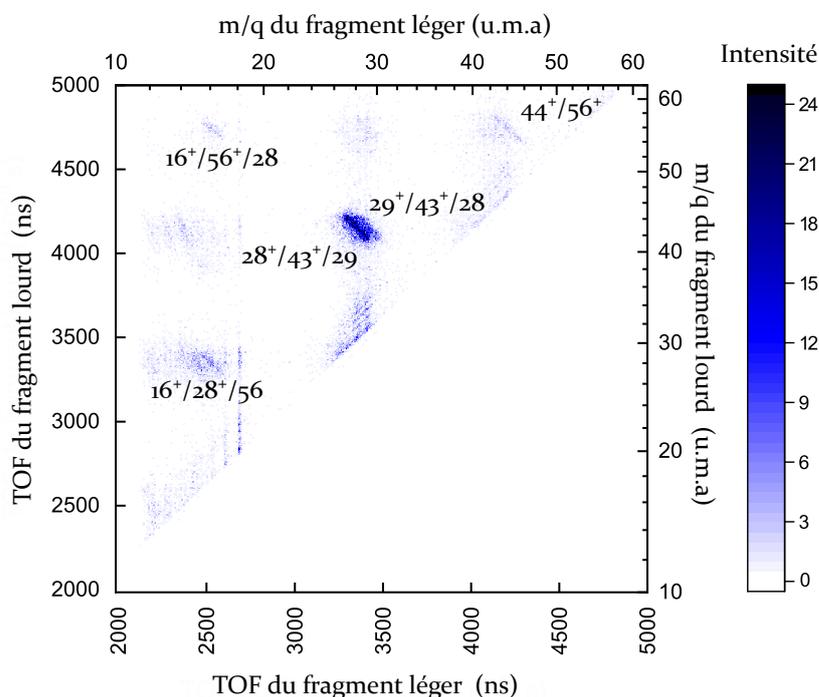
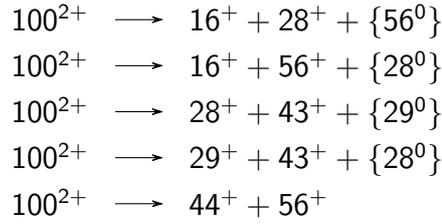


Figure 9.5 | Carte de corrélation des produits chargés après la double ionisation de l'hydantoïne par des électrons à 100 eV.

Les îlots les plus intenses, identifiées sur la Figure 9.5, correspondent aux fragmentations suivantes :



Pour chacune de ces corrélations, le rapport de branchement par rapport à la somme du nombre de coups dans l'ensemble des îlots mentionnés ci-dessus est donné en Table 9.2. L'îlot le plus intense correspond à la dissociation en deux fragments ioniques de masse $m = 28$ u.m.a (identifié comme CNH_2^+ ou CO^+) et $m = 43$ u.m.a (identifié comme l'ion CNOH^+), avec émission d'un fragment neutre de masse $m = 29$ u.m.a (ou un ensemble de fragments neutres dont la masse totale est $m = 29$). Les îlots ont une forme oblongue, globalement bien définie, qui permettra de déduire la chronologie de la fragmentation.

L'acquisition en "mode liste", donne accès aux données fragmentation par fragmentation, ce qui permet, pour les événements qui mènent à une corrélation A^+/B^+ particulière, d'obtenir des informations supplémentaires (via la pente de l'îlot et l'énergie cinétique emportée par les fragments, 5.2.3) sur le mécanisme de fragmentation. La suite de cette section présente, pour les îlots majoritaires, les informations que nous pouvons déduire sur le mécanisme de fragmentation à partir des mesures.

Table 9.2 | Rapports de branchement des îlots de corrélation A^+/B^+ des cations formés à la suite de la dissociation de l' Hyd^{2+} après ionisation par impact d'électrons à 100 eV.

A^+/B^+	$\lambda_i(\%, \delta\lambda/\lambda = 1\%)$
$16^+/28^+$	10,3
$16^+/56^+$	3,5
$28^+/43^+$	54,9
$29^+/43^+$	25,9
$44^+/56^+$	5,4

Corrélation $44^+/56^+$ La réaction $100^{2+} \longrightarrow 44^+ + 56^+$ est une fragmentation à deux corps, avec séparation de charge mais sans émission de fragment neutre, comme le confirme la pente $\mathcal{P} = -1$ tracée en noir sur l'agrandissement de l'îlot présenté en Figure 9.6.a (voir Section 5.2.3 la discussion sur la pente des pilotes de corrélation). Ce type de fragmentation est intéressant car l'ensemble des fragments résultants de l'interaction sont détectés : c'est la situation qui permet d'accéder à un maximum d'informations.

Compte tenu de la géométrie de l' Hyd^{2+} (Figure 8.3.b), un transfert d'hydrogène est nécessaire au sein de la molécule préalablement à la fragmentation en $44^+ + 56^+$. Le mécanisme proposé est illustré en Figure 9.7 : le transfert d'un atome d'hydrogène de $\text{N}^{(1)}$ à $\text{O}^{(4)}$ mène à la formation des fragments C_2NOH_2 de masse $m = 56$ u.m.a et CONH_2 de masse $m = 44$ u.m.a, via l'ouverture de la liaison $\text{C}^{(2)}-\text{N}^{(3)}$.

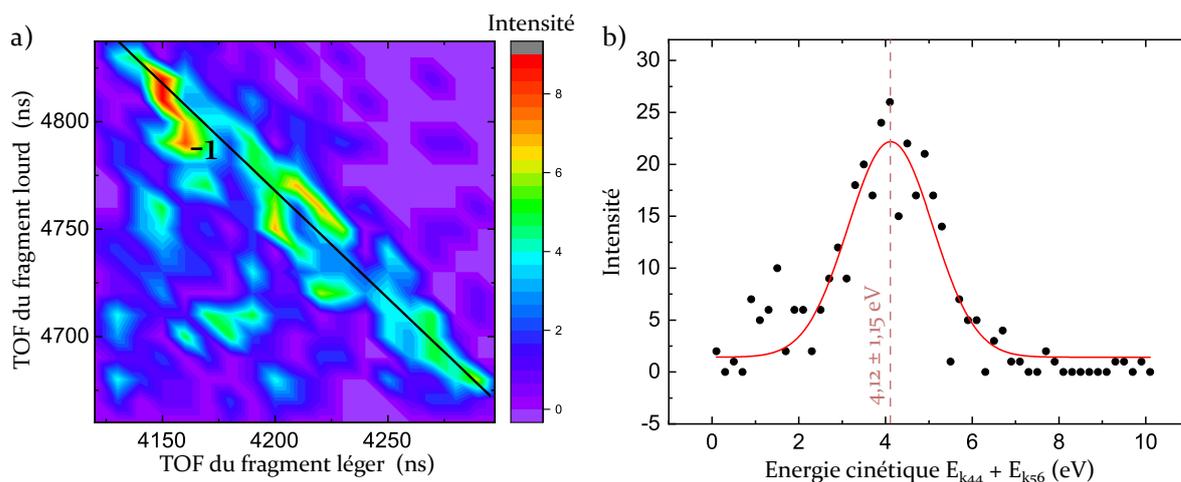


Figure 9.6 | **a)** Agrandissement de la carte de corrélation autour de l'îlot de corrélation $44^+/56^+$. La pente théorique $\mathcal{P} = -1$, typique d'une fragmentation à deux corps avec séparation de charge, est indiquée en noir. **b)** Histogramme de l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de la fragmentation $100^{2+} \rightarrow 44^+ + 56^+$ (points noirs). La modélisation par une gaussienne (trait plein rouge) donne l'énergie cinétique la plus probable.

L'accès aux données événement par événement permet, pour chaque fragmentation $100^{2+} \rightarrow 44^+ + 56^+$, de déterminer l'énergie cinétique emportée par les fragments (KER), grâce à la mesure par le VMI du vecteur vitesse de chaque ion détecté (Section 5.2.2). La Figure 9.6.b présente l'histogramme de l'énergie cinétique emportée par les fragments 44^+ et 56^+ lorsqu'ils sont émis au cours d'une même fragmentation (en points noirs). La modélisation par une fonction gaussienne (en rouge) donne l'énergie la plus probable emportée par les fragments : $E_{k(44/56)} = 4,12 \pm 1,15$ eV. Cette énergie sera comparée à l'énergie théorique donnée par le chemin de réaction proposé suite à la mesure expérimentale du seuil d'apparition de cette voie de fragmentation (Section 9.2.2).

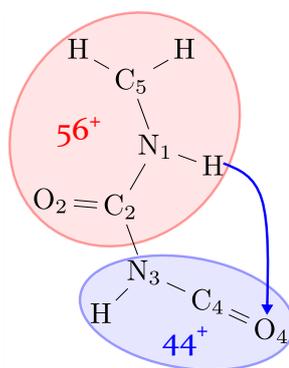


Figure 9.7 | Formation des fragments 44^+ et 56^+ dans l'Hyd $^{2+}$ via le transfert de l'atome d'hydrogène de N $^{(1)}$ à O $^{(4)}$.

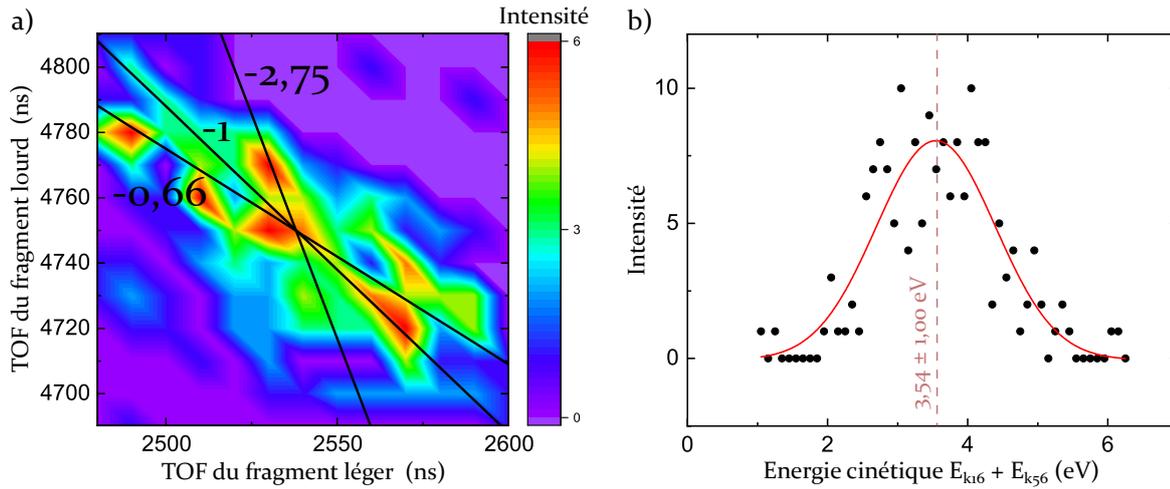


Figure 9.10 | **a)** Agrandissement de la carte de corrélation autour de l'îlot de corrélation $16^+/56^+$. Les pentes théoriques de l'îlot en fonction de la dynamique de la fragmentation sont tracées en noir. **b)** Histogramme de l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de la fragmentation $100^{2+} \rightarrow 16^+ + 56^+ + \{28^0\}$ (points noirs). La modélisation par une gaussienne (trait plein rouge) donne l'énergie cinétique la plus probable.

Corrélation $16^+/56^+$ L'îlot $16^+/56^+$, présenté en Figure 9.10.a, correspond à la moins intense des corrélations, et s'accompagne de l'émission d'un fragment neutre de masse $m = 28$. Les trois pentes théoriques possibles pour cet îlot sont tracées en noir sur la Figure 9.10.a et correspondent aux cas suivants :

- $\mathcal{P} = -1$ si l'émission du fragment neutre a lieu avant la séparation de charge :



- $\mathcal{P} = -2,75$ si la séparation de charge constitue la première étape du processus et que le fragment neutre est initialement lié à l'ion 16^+ :



- $\mathcal{P} = -0,66$ si la séparation de charge a lieu en premier et que le fragment neutre est initialement lié à l'ion 56^+ :



La Figure 9.10.a montre que la faible intensité de l'îlot ne permet pas de discriminer l'un ou l'autre des processus exposés ci-dessus. La formation de l'ion 56^+ semble indiquer, comme pour les processus proposés pour les corrélations $16^+/28^+$ et $44^+/56^+$, un transfert d'hydrogène et une ouverture de la liaison $C^{(2)}-N^{(3)}$.

L'énergie cinétique emportée par les fragments lors de ce processus est $E_{k(16/56)} = 3,54 \pm 1,00$ eV (Figure 9.10.b).

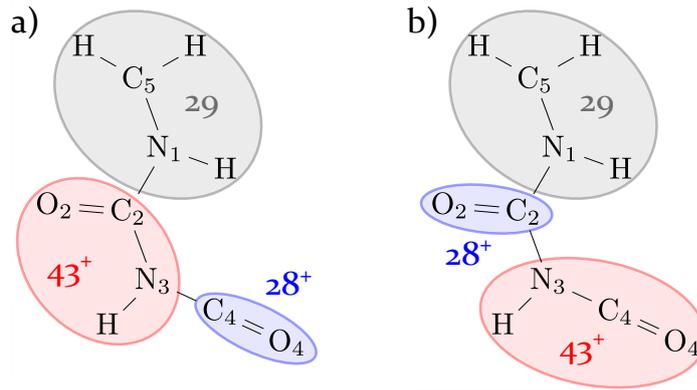


Figure 9.12 | Positions possibles, au sein de la molécule d'Hyd²⁺, des fragments de masse $m = 28$ u.m.a, $m = 43$ u.m.a et $m = 29$ u.m.a, pouvant mener à l'îlot de corrélation $28^+/43^+$ de pente $\mathcal{P} = -1$ observé. **a)** Le fragment neutre est lié au fragment de masse $m = 43$ u.m.a. **b)** Le fragment neutre est lié au fragment de masse $m = 28$ u.m.a.

de molécule et non pas entre les deux fragments chargés. Compte tenu de la géométrie de la molécule d'Hyd²⁺, deux configurations ne nécessitant pas de réarrangement moléculaire sont envisagées. Elles sont représentées sur la Figure 9.12 :

- soit l'ion de masse $m = 28$ u.m.a correspond au fragment $C^{(4)}O^{(4)}$: au sein de la molécule d'Hyd²⁺ non fragmentée, le fragment neutre est alors initialement lié au fragment de masse $m = 43$ u.m.a,
- soit l'ion de masse $m = 28$ u.m.a correspond au fragment $C^{(2)}O^{(2)}$: le fragment neutre est alors initialement lié au fragment de masse $m = 29$ u.m.a.

La mesure par le VMI du vecteur vitesse initial de chaque ion 28^+ et 43^+ émis en corrélation permet de lever cette indétermination. En effet, la mesure du vecteur vitesse \vec{v}_{28} de l'ion 28^+ et du vecteur vitesse \vec{v}_{43} de l'ion 43^+ , pour chaque corrélation $28^+/43^+$ détectée, permet de déterminer leur énergie cinétique et de déduire, par conservation de la quantité de mouvement, l'énergie cinétique ainsi que le vecteur vitesse \vec{v}_{29} du fragment neutre 29 (Section 5.2.3). La Figure 9.13.a présente l'histogramme de l'énergie cinétique emportée chaque fragments :

- fragment 28^+ en bleu : $E_{k28} = 2,72 \pm 1,50$ eV,
- fragment 43^+ en rouge : $E_{k43} = 1,91 \pm 1,05$ eV,
- fragment 29 en noir : $E_{k29} = 0,70 \pm 1,23$ eV.

Comme attendu, l'énergie cinétique emportée par les fragments étant majoritairement due à la répulsion coulombienne entre les fragments chargés, l'énergie cinétique du fragment neutre est quasiment nulle. Cependant, la faible quantité d'énergie cinétique emportée par le fragment neutre donne une information sur sa position initiale au sein de la molécule d'Hyd²⁺ non fragmentée. En effet, en ayant accès aux données fragmentation par fragmentation, nous pouvons déterminer, pour chaque fragmentation $100^{2+} \rightarrow 28^+ + 43^+ + 29^0$, la direction d'émission des fragments 43^+ et 29 par

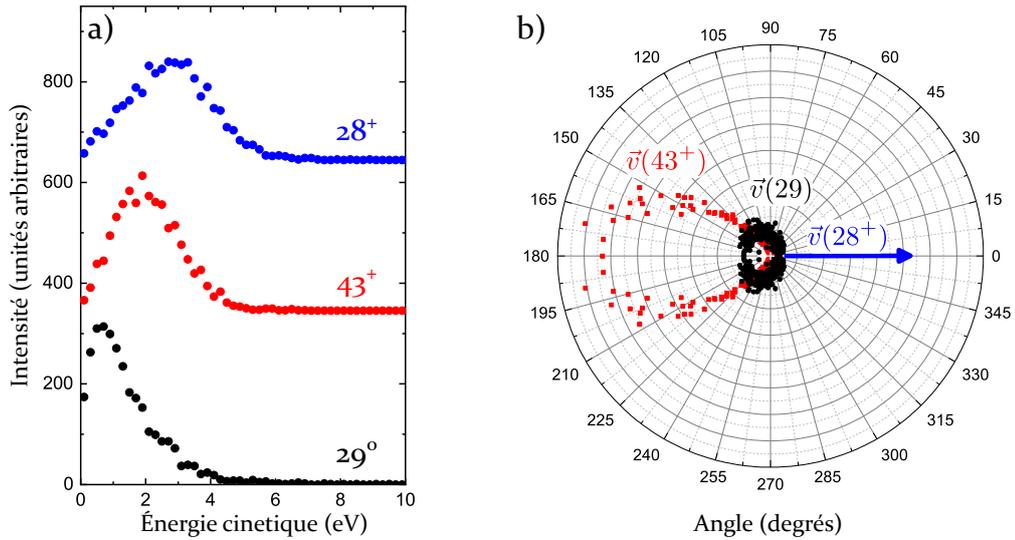


Figure 9.13 | a) Histogramme de la mesure expérimentale de l'énergie cinétique emportée par les fragments 28⁺, 43⁺ et par déduction 29⁰ lors de la dissociation $100^{2+} \rightarrow 43^+ + 28^+ + 29^0$. b) Histogramme en coordonnées polaires de la direction des vecteurs vitesses des fragments 43⁺ et 29⁰ par rapport à la vitesse du fragment de masse 28⁺.

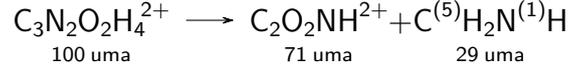
rapport au fragment 28⁺, via les cosinus des angles $\theta_{43/28}$ et $\theta_{29/28}$:

$$\cos(\theta_{43/28}) = \frac{\vec{v}_{28} \cdot \vec{v}_{43}}{\|\vec{v}_{28}\| \times \|\vec{v}_{43}\|} \quad \text{et} \quad \cos(\theta_{29/28}) = \frac{\vec{v}_{28} \cdot \vec{v}_{29}}{\|\vec{v}_{28}\| \times \|\vec{v}_{29}\|} \quad (9.16)$$

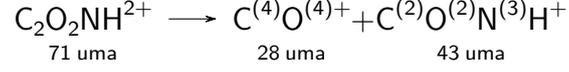
La Figure **9.13.b** présente, en coordonnées polaires, l'histogramme des angles $\theta_{43/28}$ (en rouge) et $\theta_{29/28}$ (en noir) ainsi calculés : l'intensité est donnée par la coordonnée radiale et la direction d'émission du fragment 28⁺ est symbolisé par la flèche bleue à l'angle $\theta = 0^\circ$. La grandeur mesurée expérimentalement étant le cosinus de l'angle θ , la valeur de l'intensité correspondante est reportée pour l'angle $\theta' = 360^\circ - \theta$, de cosinus identique. L'angle d'émission du fragment 43⁺ par rapport au fragment 28⁺ (en rouge sur la Figure **9.13.b**) est assez bien défini : 48% des fragments sont émis avec un angle compris entre 150° et 180° , avec un maximum d'émission à $\theta_{43/28} = 173,6^\circ$ par rapport à la direction d'émission du fragment 28⁺ et l'ensemble des fragments est émis avec un angle compris entre 95° et 180° par rapport à la direction d'émission du fragment 28⁺. Cela correspond bien à la répulsion coulombienne entre les deux fragments chargés. L'histogramme correspondant à l'angle d'émission du fragment neutre de masse $m = 29$ par rapport au fragment 28⁺ (en noir sur la Figure **9.13.b**) est moins piqué, la direction d'émission du fragment neutre est moins bien définie. Cependant, le fragment neutre est globalement émis dans la direction du fragment 43⁺, le maximum d'émission se trouvant à $\theta_{29/28} = 133,6^\circ$. Ainsi, nous pouvons supposer que le fragment neutre de masse $m = 29$ est initialement lié au fragment 43⁺ qui l'entraîne lors de la séparation de charge. Cela correspond à la situation a) de la Figure **9.12**. Grâce aux mesures expérimentales, nous pouvons alors proposer le mécanisme de fragmentation suivant :

1. Émission du fragment neutre de masse $m = 29$ u.m.a et formation d'un dication

de masse $m = 71$ u.m.a :



2. Fragmentation du dication de masse $m = 71$ u.m.a par répulsion coulombienne des fragments $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)+}$ et $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}\text{N}^{(3)}\text{H}^+$:



L'histogramme de l'énergie cinétique totale emportée par les deux fragments chargés à la suite de la fragmentation en $28^+ + 43^+ + 29^0$ est donné en Figure **9.11.b** : l'énergie la plus probable $E_{k(28/43)} = 4,73 \pm 1,27$ eV sera comparée à l'énergie cinétique déduite du chemin réactionnel théorique proposé suite à la mesure expérimentale du seuil énergétique d'apparition de cette dissociation.

Corrélation $29^+/43^+$ L'émission corrélée des fragments 29^+ et 43^+ s'accompagne de l'émission d'un fragment neutre de masse $m = 28$ u.m.a. L'énergie cinétique emportée par les fragments est mesurée à $E_{k(29/43)} = 4,90 \pm 3,97$ eV, comme indiqué sur l'histogramme de la Figure **9.14.b** donnant le nombre de couples $29^+/43^+$ détectés en fonction de la somme de leur énergie cinétique. Il est possible que la largeur relativement importante du pic soit le signe de plusieurs mécanismes menant à la corrélation des fragments 29^+ et 43^+ en leur conférant une énergie cinétique différente. Cependant, un nombre trop faible d'évènements a été enregistré pour l'affirmer avec certitude.

Les trois pentes théoriques, correspondant à l'émission de neutre ou à la séparation de charge initiale, sont tracées en noir sur la Figure **9.14.a** :

- $\mathcal{P} = -1$ pour l'émission initiale du fragment neutre :



- $\mathcal{P} = -1,96$ pour la séparation de charge initiale, le fragment neutre étant dans un premier temps lié à l'ion 29^+ :



- $\mathcal{P} = -0,60$ pour la séparation de charge initiale, le fragment neutre étant initialement lié à l'ion 43^+ :



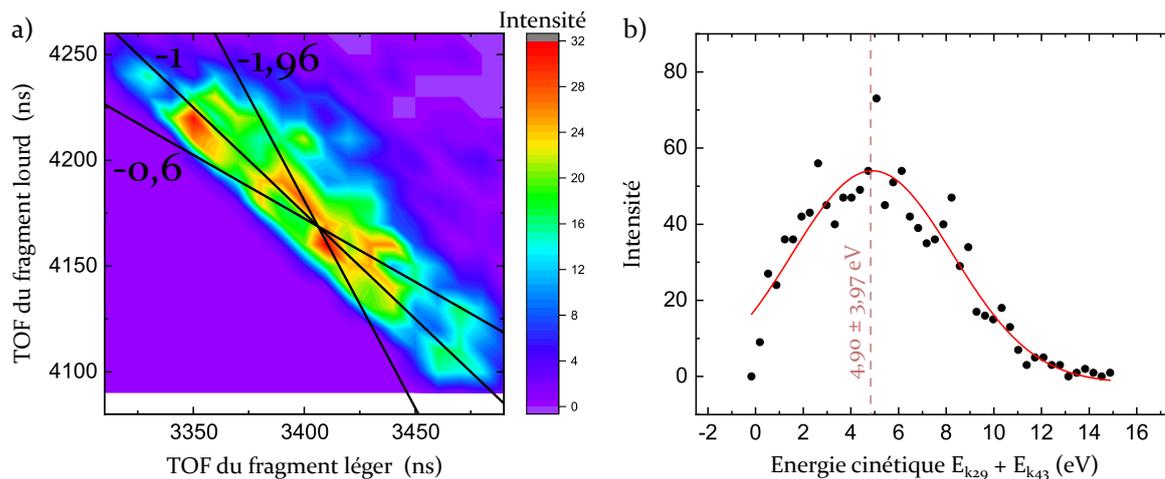


Figure 9.14 | **a)** Agrandissement de la carte de corrélation autour de l'îlot de corrélation $29^+/43^+$. Les pentes théoriques de l'îlot en fonction de la dynamique de la fragmentation sont tracées en noir. **b)** Histogramme de l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de la fragmentation $100^{2+} \rightarrow 29^+ + 43^+ + \{56^0\}$ (points noirs). La modélisation par une gaussienne (trait plein rouge) donne l'énergie cinétique la plus probable.

La pente $\mathcal{P} = -1$ semble bien correspondre à l'îlot observé, indiquant une émission initiale du fragment neutre de masse $m = 28$ u.m.a, qui doit donc se trouver à une extrémité de la molécule d' Hyd^{2+} non fragmentée. L'émission du fragment neutre $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)}$ peut mener à la fragmentation en $29^+ + 43^+$, sans réarrangement au sein de la molécule (Figure 9.15.a). L'ion de masse $m = 29$ u.m.a est alors identifié comme le fragment $\text{C}^{(5)}\text{H}_2\text{N}^{(1)}\text{H}^+$. Il est également possible de former un fragment neutre $\text{C}^{(5)}\text{N}^{(1)}\text{H}_2$ par transfert d'un atome d'hydrogène, le fragment ionique de masse $m = 29$ étant alors identifié comme $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}\text{H}^+$ ou $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)}\text{H}^+$ (Figure 9.15.b et .c respectivement). À ce stade, nous ne possédons pas assez d'éléments quantitatifs permettant de favoriser l'un ou l'autre de ces mécanismes. Les différentes possibilités seront discutées au niveau du seuil d'apparition de la corrélation $29^+/43^+$, dans la section suivante.

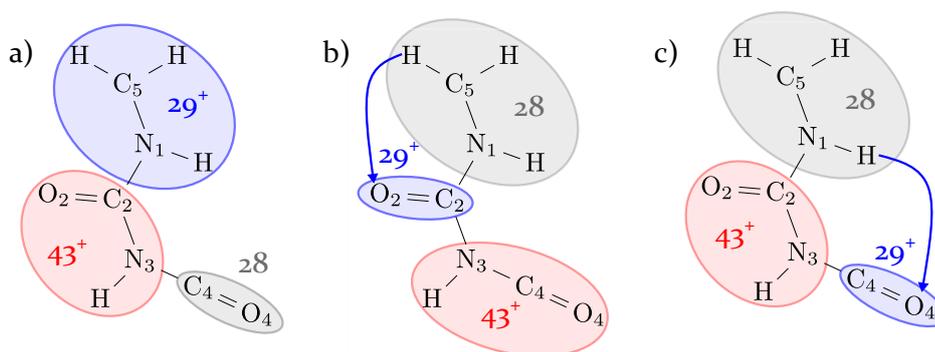


Figure 9.15 | Positions possibles, au sein de la molécule d' Hyd^{2+} , des fragments de masse $m = 28$ u.m.a, $m = 43$ u.m.a et $m = 29$ u.m.a, pouvant mener à l'îlot de corrélation $29^+/43^+$ de pente $\mathcal{P} = -1$ observé. **a)** Fragmentation sans réarrangement de la molécule. **b)** Transfert d'hydrogène de $\text{C}^{(5)}$ à $\text{O}^{(2)}$. **c)** Transfert d'hydrogène de $\text{N}^{(1)}$ à $\text{O}^{(4)}$.

9.2 | Seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation de l'hydantoine

La mesure du seuil énergétique d'apparition des voies de fragmentation permet de quantifier l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter à la molécule neutre dans l'état électronique fondamental pour ouvrir la voie de fragmentation considérée. Cette donnée vient s'ajouter aux informations déjà obtenues expérimentalement lors de l'interaction de l'hydantoine avec des électrons du vent solaire (la masse des fragments ainsi que l'énergie cinétique et la chronologie de la fragmentation dans le cas de la double ionisation). La fragmentation est ainsi caractérisée de façon plus précise et nous pouvons proposer un chemin réactionnel théorique, en accord avec les mesures, permettant de décrire le mécanisme de fragmentation le plus probable dans le cas où l'énergie déposée dans la molécule est proche du seuil d'apparition.

L'ionisation par impact d'électron a été largement utilisée dans des travaux antérieurs pour déterminer les énergies d'apparitions des états de charges et des voies de fragmentation du cation pour de petites molécules [FIEGELE et al., 2000; GSTIR et al., 2002; CICMAN et al., 2003; STANO et al., 2003], mais aussi pour des molécules biologiques plus complexes telles que l'uracile [DENIFL et al., 2004], la guanine [ZAVILOPULO et al., 2009], l'alanine [IPOLYI et al., 2006], l'adenine [MICHELE DAWLEY et al., 2014] et l'hypoxantine [MICHELE DAWLEY et al., 2014] (Table 9.3). Pour ces molécules organiques, les seuils d'ionisation se situent autour de 9 eV (deuxième colonne de la Table 9.3) et les seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation du cation se situent entre 9 eV et 15 eV (dernière colonne de la Table 9.3). Le canon à électron du dispositif SWEET, dont la plage d'énergie accessible se situe entre 2 eV et 2000 eV, permet donc à la fois de simuler les électrons du vent solaire (autour de 100 eV) et de créer un faisceau basse énergie, de l'ordre de grandeur des énergies d'ionisation (10,0 eV pour l'hydantoine) et de fragmentation des molécules biologiques, donnant ainsi accès aux seuils par un balayage de l'énergie des électrons.

Table 9.3 | Seuil d'ionisation EI de quelques molécules d'intérêt biologique comparables à l'hydantoine et seuil d'apparition EA du fragment majoritaire, mesurés par ionisation par impact d'électrons. Références : *[DENIFL et al., 2004], †[ZAVILOPULO et al., 2009], ◇[IPOLYI et al., 2006], ☆[MICHELE DAWLEY et al., 2014].

Molécule	EI (eV)	Frag. majo.	EA (eV)
Uracile* C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	9,51 ± 0,08	C ₃ H ₃ NO ⁺	10,89 ± 0,07
Guanine† C ₅ H ₅ N ₅ O	8,1 ± 0,2	CH ₃ N ₂ ⁺ / CH ₂ NO ⁺	12,15 ± 0,2
Alanine◇ C ₃ H ₇ NO ₂	9,12 ± 0,1	C ₂ H ₆ N ⁺	9,1 ± 0,05
Adenine☆ C ₅ H ₅ N ₅	8,7 ± 0,03	C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	14,55 ± 0,3
Hypoxanthine☆ C ₅ H ₄ N ₄ O	8,88 ± 0,5	C ₂ H ₂ N ₂ ⁺ / C ₂ NO ⁺	14,10 ± 0,3

9.2.1 | Simple ionisation

L'objectif de cette section est de présenter la mesure expérimentale, grâce au spectromètre de masse du dispositif expérimental SWEET, de l'énergie de première ionisation de l'hydantoine et du seuil d'apparition de cinq des voies de fragmentation principales du cation d'hydantoine ($28^+ + 72$, $29^+ + 71$, $44^+ + 56$, $57^+ + 43$ et $72^+ + 28$) observées lors de l'ionisation par impact d'électrons à 100 eV simulant le vent solaire. Pour cela, l'énergie des électrons est balayée de 8 eV (énergie inférieure à l'énergie d'ionisation calculée pour l'hydantoine $EI_{\text{Hyd}^{1+}} = 10,0$ eV, voir Section 8.2.1) à 20 eV (énergie telle que l'intensité de l'ensemble des pics correspondants aux fragments étudiés est suffisante), par pas de 0,5 eV. Les potentiels appliqués aux électrodes du spectromètre de masse sont choisis de façon à se placer en mode "focalisation temporelle" (Section 4.1.4) afin de maximiser la résolution des spectres, en TOF et donc en masse. Le temps d'acquisition est pris constant pour l'ensemble des énergies : une acquisition de 30 min permet d'obtenir le spectre de fragmentation pour chaque pas en énergie. Les spectres de masse ainsi obtenus sont présentés en Figure 9.16, en fonction de l'énergie des électrons incidents (pour plus de visibilité, un spectre sur deux seulement est présenté). Sur la Figure 9.16, nous observons qualitativement l'ouverture successive des différentes voies de fragmentation, après l'apparition du cation d'hydantoine Hyd^{1+} . Le spectre de masse résultant de l'interaction avec des électrons d'énergie $\mathcal{E} = 20$ eV présente plusieurs différences avec le spectre résultant de l'interaction avec des électrons d'énergie $\mathcal{E} = 100$ eV (Figure 9.1), indiquant que l'ensemble des voies de fragmentations accessibles lors de l'interaction de l'hydantoine avec les électrons du vent solaire ne sont pas ouvertes à $\mathcal{E} = 20$ eV :

- Les fragments 27^+ , 43^+ , 56^+ , 68^+ et 70^+ , observés sur le spectre de fragmentation issu de l'interaction avec les ions du vent solaire, ne sont pas présents sur le spectre de fragmentation à $\mathcal{E} = 20$ eV. Cela implique, d'une part, que l'énergie nécessaire à l'ouverture de ces voies est supérieure à $\mathcal{E} = 20$ eV et, d'autre part, que lors de l'interaction de l'hydantoine avec les électrons du vent solaire, une énergie supérieure à $\mathcal{E} = 20$ eV peut être transmise à la molécule.
- Lors de l'interaction de l'hydantoine avec les électrons du vent solaire, les rapports de branchement $\lambda_{28} = 24,80 \pm 0,25\%$ et $\lambda_{29} = 23,9 \pm 0,24\%$ des fragments 28^+ et 29^+ sont égaux, aux incertitudes de comptage près. Cependant, lors de l'interaction avec les électrons d'énergie $\mathcal{E} = 20$ eV, l'intensité de l'ion 28^+ est bien inférieure à l'intensité de l'ion 29^+ . Cette différence peut être due à l'ouverture d'une nouvelle voie de fragmentation produisant efficacement l'ion 28^+ au dessus de $\mathcal{E} = 20$ eV.

En plus du cation d'hydantoine et de ses fragments, l'apparition du premier état de charge de l'eau ($m = 18$ u.m.a) est visible sur les spectres et sera utilisé pour calibrer l'échelle en énergie des électrons.

Afin de déterminer quantitativement le seuil de première ionisation de l'hydantoine et de l'eau résiduelle ainsi que le seuil énergétique d'apparition des principales voies de fragmentation, l'intensité du pic correspondant est tracée en fonction de l'énergie \mathcal{E} des électrons incidents. Le seuil énergétique de fragmentation (ou d'ionisation le cas échéant), noté EA, est déterminé par une modélisation des courbes d'intensité $f(\mathcal{E})$ par

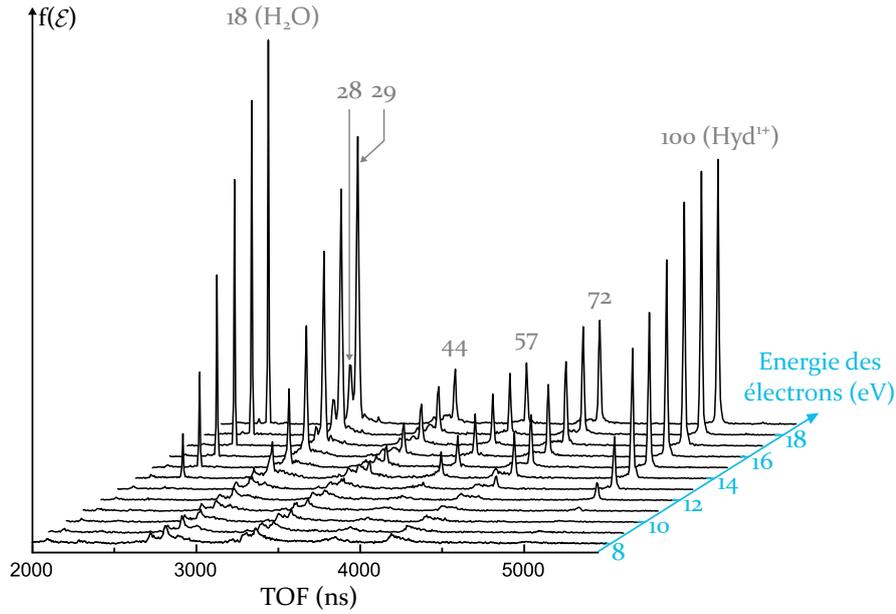


Figure 9.16 | Spectres de masse résultant de la fragmentation de l'Hydantoïne après ionisation par impact d'électrons, en fonction de l'énergie des électrons incidents.

une fonction seuil de Wannier, valable proche du seuil d'apparition [WANNIER, 1953] :

$$\begin{cases} f(\mathcal{E}) = a\mathcal{E} + b & \text{pour } \mathcal{E} < EA \\ f(\mathcal{E}) = a\mathcal{E} + b + c(\mathcal{E} - EA)^p & \text{pour } \mathcal{E} > EA \end{cases} \quad (9.20)$$

Lorsque l'énergie des électrons incidents est inférieure à l'énergie d'apparition EA , l'intensité est modélisée par un fond linéaire de coefficients a et b . Pour les énergies supérieures au seuil d'apparition, une fonction en puissance, de pente c et d'exposant p est superposée au fond linéaire.

Nous avons, dans un premier temps, cherché à calibrer l'échelle d'énergie grâce à la mesure du potentiel d'ionisation connu de l'eau ($EI_{(\text{H}_2\text{O}^+)} = 12,621 \pm 0,002$ eV [LIAS, 2018]). La Figure 9.17 présente la courbe d'intensité $f_{\text{H}_2\text{O}^+}(\mathcal{E})$ du cation H_2O^+ , dont le seuil d'apparition est mesuré à : $EA_{(\text{H}_2\text{O}^+)} = 13,21 \pm 0,33$ eV (flèche noire et plage d'incertitude en rouge), soit une différence de $0,59 \pm 0,33$ eV avec la valeur donnée dans la littérature. L'incertitude sur le seuil énergétique mesuré prend en compte la dispersion en énergie du canon ($\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV) et l'incertitude donnée par l'algorithme de modélisation. Le décalage en énergie peut être dû à une modification de l'énergie des électrons par la présence de différences de potentiel indésirables entre la sortie du canon et la zone de collision. La mesure du seuil d'ionisation de l'eau est alors utilisée pour calibrer l'énergie des électrons : pour tous les résultats présentés par la suite, chaque point est décalé en énergie de 0,6 eV. Il est à noter que cette valeur est relativement faible et peut se situer dans la barre d'erreur due à l'incertitude en énergie intrinsèque du canon. Les courbes d'intensité $f(\mathcal{E})$ obtenues près du seuil d'apparition pour l' Hyd^{1+} ainsi que les fragments 28^+ , 29^+ , 44^+ , 57^+ et 72^+ sont présentés en Figure 9.18, où les points expérimentaux sont représentés en noir et la fonction de modélisation en trait plein rouge. Comme dans le cas de l'eau présenté ci-dessus, l'incertitude

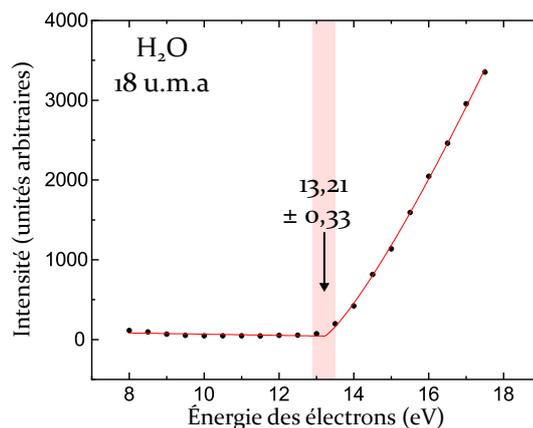


Figure 9.17 | Mesure de l'intensité de l'eau résiduelle (points noirs) en fonction de l'énergie des électrons incidents. La modélisation par une fonction de Wannier (en rouge) permet de déterminer le seuil d'ionisation $EA_{\text{H}_2\text{O}^+} = 13,21 \pm 0,08$ eV. Cette valeur est à comparer avec la littérature $EI_{\text{H}_2\text{O}^+} = 12,621 \pm 0,002$ eV afin de décaler l'échelle d'énergie pour les autres seuils mesurés.

sur le seuil énergétique mesuré (représenté par une bande rouge sur les graphes de la Figure 9.18) prend en compte la dispersion en énergie du canon ($\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV) et l'incertitude donnée par l'algorithme de modélisation. Sur le graphe représentant la courbe d'intensité $f_{28}(\mathcal{E})$ du fragment 28^+ , les incertitudes de mesure sur chaque point sont indiquées : l'incertitude horizontale sur l'énergie des électrons est donnée par la dispersion en énergie du canon $\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV et l'incertitude verticale est l'incertitude statistique sur le comptage (ces incertitudes sont applicables aux autres graphes). Les seuils énergétiques d'apparition EA ainsi mesurés, résumés en Table 9.4, sont du même ordre de grandeur que les seuils de fragmentation mesurés pour d'autres molécules biologiques (Table 9.3 et les références associées).

Table 9.4 | Seuils énergétiques d'ionisation et d'apparition des principales voies de fragmentation de l'hydantoïne, mesurés par impact d'électron.

Masse (u.m.a)	EA (eV)
100 (Hyd _{vert} ¹⁺)	10,04 ± 0,44
72	11,24 ± 0,43
57	11,80 ± 0,58
44	12,39 ± 0,50
29	12,19 ± 0,48
28	14,10 ± 0,68

Le fragment 72^+ apparaît en premier puis successivement 57^+ , 29^+ , 44^+ et 28^+ . Nous pourrions nous attendre à observer plusieurs seuils d'apparition pour un même ion, dénotant l'ouverture successive de voies de fragmentation [IPOLYI et al., 2006]. Or, les courbes ne semblent présenter qu'un seuil, ce qui indique que pour une énergie déposée dans la molécule $E_{\text{dep}} \leq 20$ eV, un seul mécanisme est accessible pour chaque

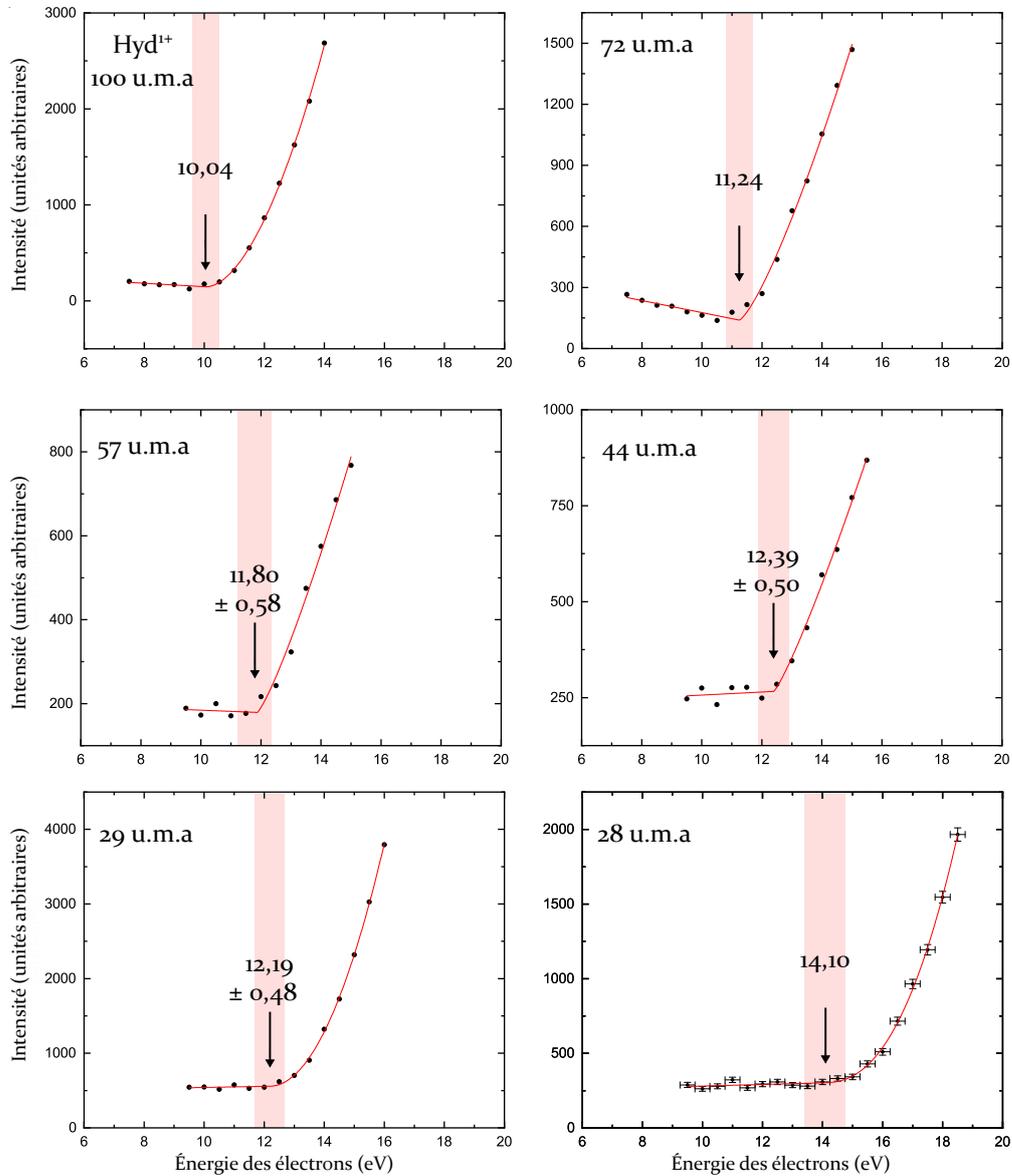


Figure 9.18 | Courbes d'intensité mesurées près du seuil d'apparition (points noirs) pour l'Hyd¹⁺ ainsi que les fragments 28⁺, 29⁺, 44⁺, 57⁺ et 72⁺. La fonction de modélisation est représentée en trait plein rouge et le seuil d'apparition résultant de la modélisation est indiqué par une flèche sur chaque graphe.

fragmentation. Cette affirmation est toutefois à nuancer : il est en effet possible que le pas en énergie choisi ou un taux de comptage trop faible ne nous permette pas de distinguer les seuils supplémentaires.

La mesure du seuil d'apparition du premier état de charge de l'hydantoïne donne : $EA_{(\text{Hyd}^{1+})} = 10,04 \pm 0,44$ eV (Figure 9.18). Ce résultat expérimental est en très bon accord avec le calcul de l'énergie d'ionisation verticale de l'hydantoïne présenté en Section 8.2.1 : $EI_{\text{vert}(\text{Hyd}^{1+})} = 10,0$ eV.

Pour chaque fragmentation dont nous avons mesuré le seuil d'apparition, la suite de cette section présente le mécanisme proposé au niveau du seuil d'apparition. Pour cela nous cherchons un chemin de réaction théorique, dont les points stationnaires sont calculés par la méthode DFT B3LYP/6-311++G(d,p), en accord avec la mesure du seuil d'apparition.

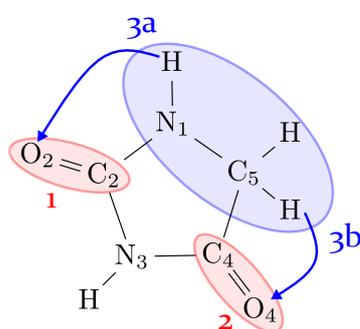


Figure 9.19 | Positions possibles du fragment 72^+ au sein de la molécule d'hydantoïne. **1)** Perte du fragment neutre $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}$. **2)** Perte du fragment neutre $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)}$. **3a)** Perte du fragment neutre $\text{C}^{(5)}\text{N}^{(1)}\text{H}_2$ après transfert d'hydrogène. **3b)** Perte du fragment neutre $\text{C}^{(5)}\text{HN}^{(1)}\text{H}$ après transfert d'hydrogène.

Fragmentation $100^+ \longrightarrow 72^+ + 28$ La formation de l'ion de masse $m = 72$ u.m.a, qui s'accompagne de l'émission d'un fragment neutre de masse $m = 28$ u.m.a, est la dissociation dont le seuil d'apparition mesuré est le plus bas : $EA_{(72)} = 11,24 \pm 0,43$ eV, soit seulement $1,20 \pm 0,87$ eV au dessus de l'énergie de première ionisation mesurée (Table 9.4). Le fragment neutre peut provenir, comme indiqué sur la Figure 9.19 et discuté en Section 9.1.1, soit de la perte d'un fragment CO sans réarrangement moléculaire (cas **1** : $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}$, cas **2** : $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)}$), soit de la perte, après transfert d'un atome d'hydrogène, du fragment $\text{C}^{(5)}\text{N}^{(1)}\text{H}_2$ (cas **3a**) ou du fragment $\text{C}^{(5)}\text{HN}^{(1)}\text{H}$ (cas **3b**). Les points stationnaires (minima et états de transition) des chemins énergétiques de réaction correspondant à chacune des quatre situations présentées sur la Figure 9.19 ont été calculés et sont présentés en Figure 9.20. La partie droite de la Figure 9.20 est consacrée à l'émission du fragment CO neutre :

Cas 1 : L'émission du fragment neutre $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}$ passe par un état de transition TS_1 situé 13,5 eV au dessus de l'hydantoïne neutre, l'état final **①** se situant 11,4 eV au dessus de l' Hyd^0 . Ce mécanisme nécessite une énergie supérieure de 2,26 eV par rapport au seuil d'apparition mesuré.

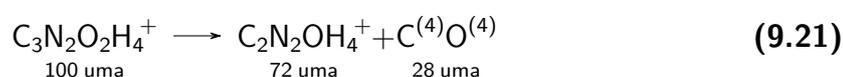
Cas 2 : L'émission du fragment neutre $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)}$ passe par une barrière de potentiel TS_2 située 11,4 eV au dessus de l'hydantoïne neutre. Cette valeur est en bon accord

avec la valeur $EA_{(72)} = 11,24 \pm 0,43$ eV mesurée pour le seuil d'apparition du fragment 72^+ , indiquée sur la Figure 9.20 par une flèche orange dont la largeur correspond à l'incertitude de mesure. L'état final ② se situe 11,0 eV au dessus de l'Hyd⁰.

La partie gauche de la Figure 9.20 est dédiée à l'émission du fragment neutre CNH₂ :

Cas 3 : Les processus 3a et 3b, via des états de transition de même énergie (11,5 eV au dessus de l'hydantoïne neutre), mènent à des états finaux d'énergie 13,6 eV pour l'état ③a) et 13,3 eV pour l'état ③b). Ces mécanismes nécessitent une énergie supplémentaire de 2,36 eV et 2,06 eV respectivement par rapport au seuil mesuré.

Ainsi, lorsque l'énergie déposée dans la molécule est proche du seuil d'apparition, le mécanisme le plus probable proposé pour la formation de l'ion 72^+ est le suivant :



Si l'énergie déposée dans la molécule lors de l'interaction est supérieure au seuil d'apparition mesuré, les autres voies de fragmentation peuvent devenir accessibles. Les barrières de potentiel pour les voies 1, 3a et 3b sont du même ordre de grandeur (13,5 eV, 13,6 eV et 13,3 eV respectivement) : ces mécanismes doivent donc avoir lieu avec la même probabilité lors de l'interaction avec les électrons du vent solaire.

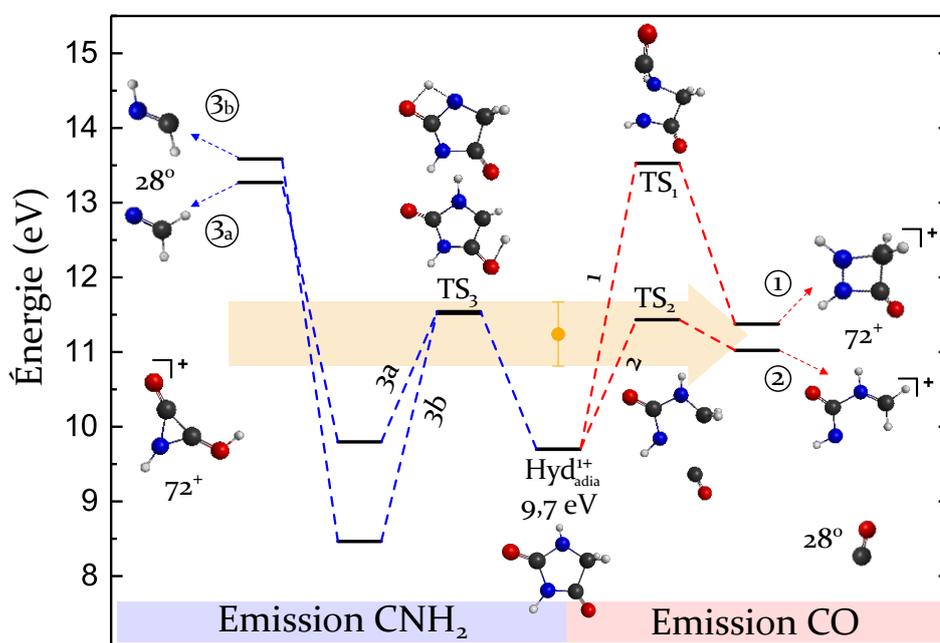


Figure 9.20 | Chemins réactionnels possibles pour la voie de dissociation $\text{Hyd}^{1+} \longrightarrow 72^+ + 28^0$. À droite : émission directe d'un fragment CO neutre. À gauche : émission d'un fragment CHNH ou CH₂N via un transfert d'hydrogène. Le seuil d'apparition mesuré pour l'ion 72^+ est indiqué par le point orange et la flèche dont la largeur représente l'incertitude de mesure.

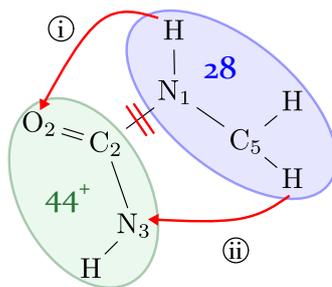


Figure 9.21 | Transferts d'hydrogène sur le fragment 72^+ , pouvant mener à la dissociation $72^+ \rightarrow 44^+ + 28$ par ouverture de la liaison $N^{(1)}-C^{(2)}$.

Fragmentation $100^+ \rightarrow 44^+ + \{56\}$ La formation de l'ion 44^+ , identifié comme le fragment $CNOH_2^+$, résulte de l'émission d'un fragment neutre de masse $m = 56$ u.m.a ou d'un ensemble de fragments neutres de masse totale $m = 56$ u.m.a. Cette fragmentation implique nécessairement un transfert d'hydrogène. Un tel transfert d'hydrogène, menant à la formation de l'ion 44^+ , est notamment possible au sein de l'ion $C_2N_2OH_4^+$ de masse $m = 72$ u.m.a dont la formation via l'émission du fragment neutre $C^{(4)}O^{(4)}$ est discutée dans le paragraphe précédent. Deux scénarios, illustrés sur la Figure 9.21, sont envisagés :

- (i) Transfert d'un atome d'hydrogène de $N^{(1)}$ à $C^{(2)}$: le TS calculé correspondant au transfert de proton se situe 1,75 eV au-dessus de la géométrie stable de l'ion 72^+ . Un calcul de dynamique de type DRC (Section 7.2) initialisé sur la géométrie du TS converge vers une géométrie stable de l'ion 72^+ , sans fragmentation.
- (ii) Transfert d'un atome d'hydrogène de $C^{(5)}$ à $N^{(3)}$: le chemin énergétique correspondant à partir de l' Hyd^{1+} est présenté en Figure 9.22. L'ion $C_2N_2OH_4^+$ est formé via l'état de transition TS_2 , comme présenté dans le paragraphe précédent. À partir de l'ion de masse $m = 72$ u.m.a ainsi formé, l'état de transition TS_4 correspondant au transfert d'hydrogène se situe 12,02 eV au-dessus de l'hydantoïne neutre (soit 1,02 eV seulement au-dessus de la géométrie stable de l'ion 72^+). Ce TS est en bon accord avec le seuil d'apparition mesuré pour le fragment 44^+ : $EA_{(44)} = 12,39 \pm 0,50$ eV indiqué en vert sur la Figure 9.22. L'état final se situe 1,10 eV au-dessus de la géométrie stable de l'ion 72^+ après le transfert d'hydrogène. Un calcul DRC initialisé sur la géométrie de l'état de transition TS_{44} montre que l'état stable de l'ion 72^+ n'est pas atteint, il y a dissociation directe en $44^+ + 28$ par brisure de la liaison $C^{(2)} - N^{(1)}$. Le résultat du calcul DRC indique que lorsque l'énergie déposée dans la molécule est suffisante pour induire le transfert d'hydrogène de $C^{(5)}$ à $N^{(3)}$ dans le fragment 72^+ , la fragmentation en $44^+ + 28$ est facilement atteignable dans les conditions expérimentales (molécule dans le vide).

Pour la formation de l'ion 44^+ lorsque l'énergie déposée est proche du seuil d'apparition, un mécanisme en deux étapes pour lequel le fragment 44^+ résulte d'un transfert d'hydrogène au sein du fragment 72^+ formé *via* l'émission du fragment neutre $C^{(4)}O^{(4)}$,

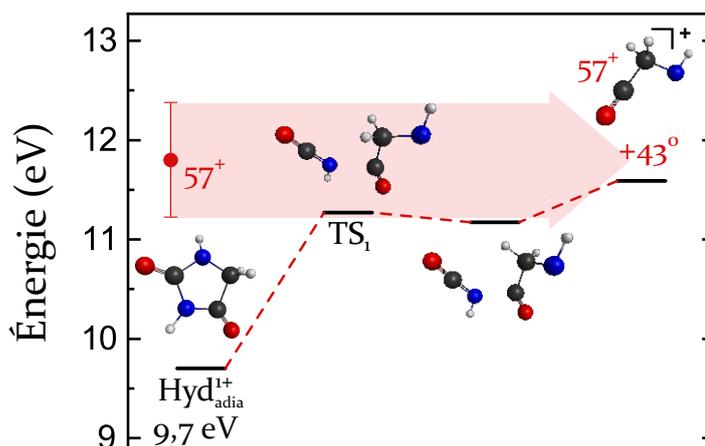
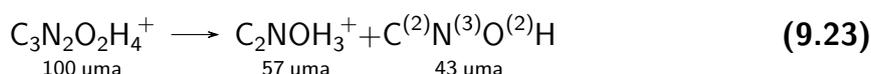


Figure 9.23 | Chemin de réaction possible, au niveau du seuil d'apparition, pour la dissociation $\text{Hyd}^{1+} \rightarrow 57^+ + \{43\}$. Le seuil d'apparition mesuré pour l'ion 57^+ est indiqué en rouge, la largeur de la flèche correspondant à l'incertitude de la mesure.

ment atteignable lorsque l'énergie déposée dans la molécule est suffisante pour passer la barrière de potentiel correspondant au TS. Comme indiqué par la flèche rouge sur la Figure 9.23, ce chemin est en accord avec la mesure expérimentale du seuil énergétique d'apparition du cation 57^+ . Un mécanisme possible au niveau du seuil d'apparition de l'ion 57^+ est alors le suivant :



Pour une énergie supérieure au seuil d'apparition comme dans le cas des électrons du vent solaire, les trois voies contribuent potentiellement à la formation de l'ion 57^+ .

Fragmentation $100^+ \rightarrow 29^+ + \{71\}$ Le fragment 29^+ , identifié comme l'ion COH^+ ou CNH_3^+ , est le fragment le plus intense suite à l'ionisation par des électrons de 20 eV (Figure 9.16) et l'un des plus intenses lors de l'interaction de l'hydantoïne avec des électrons du vent solaire (Figure 9.1). Une voie possible pour la formation de l'ion 29^+ est la fragmentation, au niveau de la liaison $\text{C}^{(4)}-\text{C}^{(5)}$, de l'ion C_2NOH_3^+ de masse $m = 57$ u.m.a dont la formation est discutée dans le paragraphe précédent. L'ion 29^+ est dans ce cas identifié comme le fragment $\text{C}^{(5)}\text{H}_2\text{N}^{(1)}\text{H}^+$, comme indiqué sur la Figure 9.24.a. Le chemin de réaction théorique correspondant a été calculé et est présenté, à

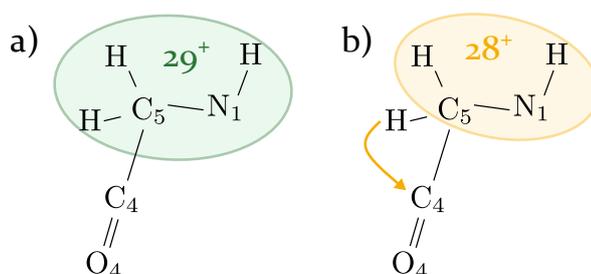


Figure 9.24 | Formation des fragments a) 29^+ et b) 28^+ à partir de l'ion 57^+ .

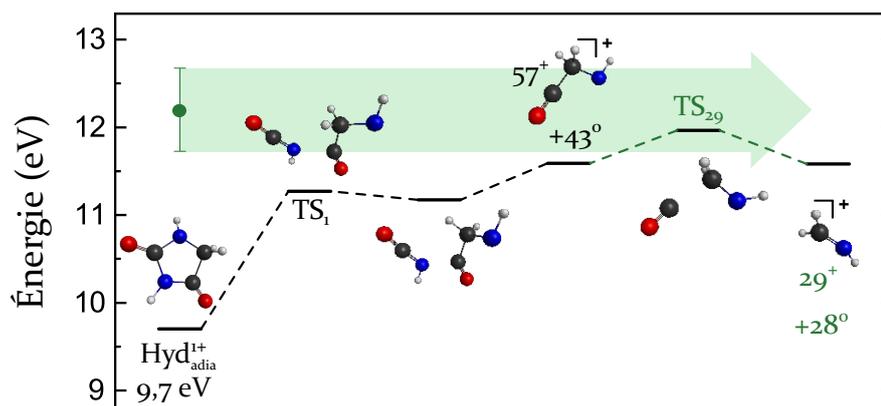
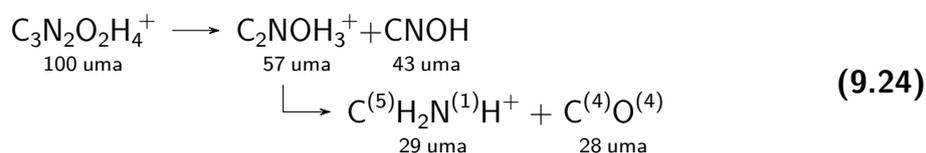


Figure 9.25 | Chemin de réaction possible, à partir de la géométrie relaxée de l' Hyd^{1+} , pour la formation du fragment 29^+ via la formation d'un ion 57^+ intermédiaire. Le seuil d'apparition mesuré pour l'ion 29^+ est indiqué en vert, la largeur de la flèche correspondant à l'incertitude de la mesure.

partir du cation d'hydantoine Hyd^{1+} , en Figure 9.25. À partir de la géométrie stable de l'ion 57^+ , un TS noté TS_{29} est situé 11,96 eV au dessus de l'hydantoine neutre soit seulement 0,26 eV supplémentaire par rapport à l'ion 57^+ . Ce TS mène à la dissociation $57^+ \rightarrow 29^+ + 28$ via l'ouverture de la liaison $\text{C}^{(4)}-\text{C}^{(5)}$ et est en bon accord avec le seuil d'apparition mesuré $EA_{(29)} = 12,19 \pm 0,48$ eV, comme indiqué par la flèche verte sur la Figure 9.25, centrée sur la valeur du seuil mesurée et dont la largeur représente l'incertitude de mesure. Un processus possible, pour la formation de l'ion 29^+ au niveau du seuil d'apparition est donc le suivant :



Compte tenu de la variété des processus pouvant mener à la formation de l'ion 29^+ (qui peut également être identifié comme COH^+ suite à un transfert d'hydrogène ou provenir de la dissociation d'un autre fragment tel que l'ion 72^+), il est probable que lors de l'interaction avec les électrons du vent solaire plusieurs mécanismes dont celui présenté ici contribuent à l'intensité de l'ion 29^+ .

Fragmentation $100^+ \rightarrow 28^+ + \{72\}$ L'ion de masse $m = 28$ u.m.a constitue l'une des deux masses majoritaires, avec l'ion de masse $m = 29$ u.m.a, lors de la fragmentation de l'hydantoine simplement chargée suite à l'interaction avec les électrons simulant le vent solaire (Figure 9.1 et Table 9.1). L'ion 28^+ est identifié comme le fragment CO^+ ou le fragment CNH_2^+ impliquant un transfert d'hydrogène. Le transfert d'un atome d'hydrogène de $\text{C}^{(5)}$ à $\text{C}^{(4)}$ sur l'ion C_2NOH_3^+ de masse $m = 57$ u.m.a, dont la possible formation est discutée précédemment, fait apparaître le fragment $\text{C}^{(5)}\text{HN}^{(1)}\text{H}$ de masse $m = 28$ u.m.a (Figure 9.24.b). Ce mécanisme constitue donc une voie de

de masse $m = 28$ au sein de la molécule d'hydantoïne, qui contribuent probablement à l'intensité du pic correspondant sur le spectre de masse résultant de la fragmentation du cation d'hydantoïne suite à l'interaction avec des électrons du vent solaire. Le fait que le rapport de branchement de l'ion 28^+ augmente fortement entre 20 eV et 100 eV laisse supposer l'ouverture de voies de fragmentation efficaces au dessus de 20 eV pour la formation de l'ion 28^+ .

9.2.2 | Double ionisation

Cette section présente la mesure expérimentale du seuil d'apparition des corrélations cation/cation correspondant aux principales voies de dissociation avec séparation de charge du dication d'hydantoïne Hyd^{2+} . Certaines caractéristiques de la fragmentation du dication d'hydantoïne par séparation de charge, telles que la chronologie en terme de séparation de charge et d'émission de fragment neutre et l'énergie cinétique emportée par les fragments, ont déjà été déterminées lors de l'étude de l'interaction de la molécule d'hydantoïne avec les électrons du vent solaire (Section 9.1.2). La donnée quantitative du seuil énergétique d'apparition des corrélations précise notre compréhension du processus de relaxation. L'ensemble de ces données permet de proposer un chemin de réaction accessible au seuil de dissociation.

Pour réaliser la calibration de l'échelle d'énergie dans la gamme étudiée (supérieure au seuil de double ionisation calculé $\text{EI}_{(\text{Hyd}^{2+})} = 27,1$ eV), le seuil de première ionisation de l'hélium a été mesuré préalablement : l'hélium gazeux a été introduit dans la chambre de collision par l'entrée de gaz et l'énergie des électrons a été balayée de 22 eV à 28 eV. La courbe d'intensité $f_{(\text{He}^+)}(\mathcal{E})$ du pic de TOF de l'ion He^+ , modélisée par une fonction seuil de Wannier (eq.(9.20)) est présentée en Figure 9.27. La valeur du seuil d'ionisation mesurée : $\text{EA}_{(\text{He}^+)} = 24,57 \pm 0,38$ eV est en très bon accord avec la valeur de la littérature : $\text{EA}_{(\text{He}^+)} = 24,58$ eV [LIAS, 2018]. Ainsi, pour la mesure des seuils d'apparition des corrélations cation/cation, aucune modification n'est effectuée sur l'échelle des énergies.

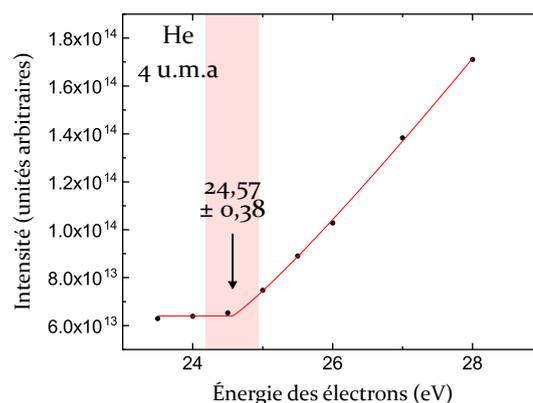


Figure 9.27 | Mesure de l'intensité de He^+ (points noirs) en fonction de l'énergie des électrons incidents. La modélisation par une fonction de Wannier (en rouge) permet de déterminer le seuil d'ionisation $\text{EA}_{(\text{He}^+)} = 24,57 \pm 0,38$ eV, en très bon accord avec la valeur de la littérature : $\text{EA}_{(\text{He}^+)} = 24,58$ eV [LIAS, 2018].

Nous avons dans un premier temps tenté de déterminer le seuil énergétique de seconde ionisation de l'hydantoïne en balayant l'énergie des électrons incidents de 25 eV à 35 eV, l'énergie de seconde ionisation de l'hydantoïne ayant été calculée dans ce travail à $EI_{(\text{Hyd}^{2+})} = 27,1$ eV (Table **8.2**). Or cette expérience n'a pas abouti : malgré un temps d'acquisition suffisamment long pour observer distinctement la fragmentation du dication via les cartes de corrélations, le pic correspondant à l' Hyd^{2+} n'est pas détecté sur les spectres de masse, indiquant une rapide fragmentation de l'hydantoïne dès la double ionisation. Le seuil de seconde ionisation de l'hydantoïne n'a donc pas pu être mesuré.

Les seuils d'apparition des corrélations cation/cation sont déterminés en balayant l'énergie des électrons incidents de 24 eV (énergie inférieure au seuil de double ionisation de l'hydantoïne, voir Table **8.2**) à 40 eV, par pas de 0,5 eV, avec une durée d'acquisition constante de 2 h pour chaque pas en énergie. Le temps nécessaire à l'acquisition d'une carte de corrélation (2 h), pris constant pour l'ensemble des énergies, est plus long que le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre de masse correspondant à la fragmentation de l'hydantoïne simplement chargée (0,5 h) car la double ionisation est un mécanisme moins probable que la simple ionisation.

La construction des cartes de corrélation en fonction de l'énergie des électrons incidents permet d'observer l'apparition successive des îlots de corrélation $44^+/56^+$, $16^+/56^+$, $29^+/43^+$ et $28^+/43^+$. Avant de tracer la courbe d'intensité $f(\mathcal{E})$, l'intensité de chaque îlot est normalisée par le courant d'électrons accumulé pendant le temps de l'acquisition. Ce courant est mesuré par une cage de Faraday placée dans l'axe du faisceau d'électrons incidents et reliée à un pico-ampèremètre. Ainsi, les effets dûs à la variation du courant avec l'énergie sont annulés (globalement, le courant, et donc le nombre de collisions, augmente avec l'énergie des électrons). Cette normalisation n'a pas été possible dans le cas des cations car le courant dans ce cas était trop faible pour être mesuré par l'ampèremètre utilisé.

Les courbes d'intensité $f(\mathcal{E})$ pour les îlots de corrélation $44^+/56^+$, $29^+/43^+$, $28^+/43^+$ et $16^+/56^+$ sont présentées en Figure **9.28**, en noir. Sur les points expérimentaux correspondant à la corrélation $16^+/56^+$, les barres d'erreurs sont superposées aux points expérimentaux (incertitude horizontale : dispersion en énergie du canon $\Delta\mathcal{E} = \pm 0,25$ eV, incertitude verticale : erreur statistique de comptage). L'intensité des îlots est relativement faible car la double ionisation de la molécule est moins probable que la simple ionisation. De ce fait, les courbes d'intensité sont plus bruitées et donc plus difficiles à modéliser que dans le cas des cations. Pour réduire le nombre de paramètres à optimiser dans le modèle de Wannier (eq. **(9.20)**), l'exposant est fixé à $p = 1$. La fonction de modélisation de la courbe d'intensité devient :

$$\begin{cases} f(\mathcal{E}) = a\mathcal{E} + b & \text{pour } \mathcal{E} < EA \\ f(\mathcal{E}) = a\mathcal{E} + b + c(\mathcal{E} - EA) & \text{pour } \mathcal{E} > EA \end{cases} \quad (9.26)$$

Nous cherchons donc le seuil énergétique d'apparition des corrélations cation/cation comme une brisure de pente dans les courbes d'intensité des îlots. Les modélisations ainsi obtenues sont représentées en trait plein rouge sur chaque graphe de la Figure **9.28** et les énergies d'apparition sont indiquées par une flèche noire et résumées dans la Table **9.5**. L'incertitude sur la mesure d'un seuil, indiquée par la bande rouge centrée sur chaque valeur mesurée, prend en compte la largeur en énergie du canon ($\Delta\mathcal{E} =$

$\pm 0,25$ eV) ainsi que l'incertitude sur la position de la brisure de pente donnée par l'algorithme de modélisation.

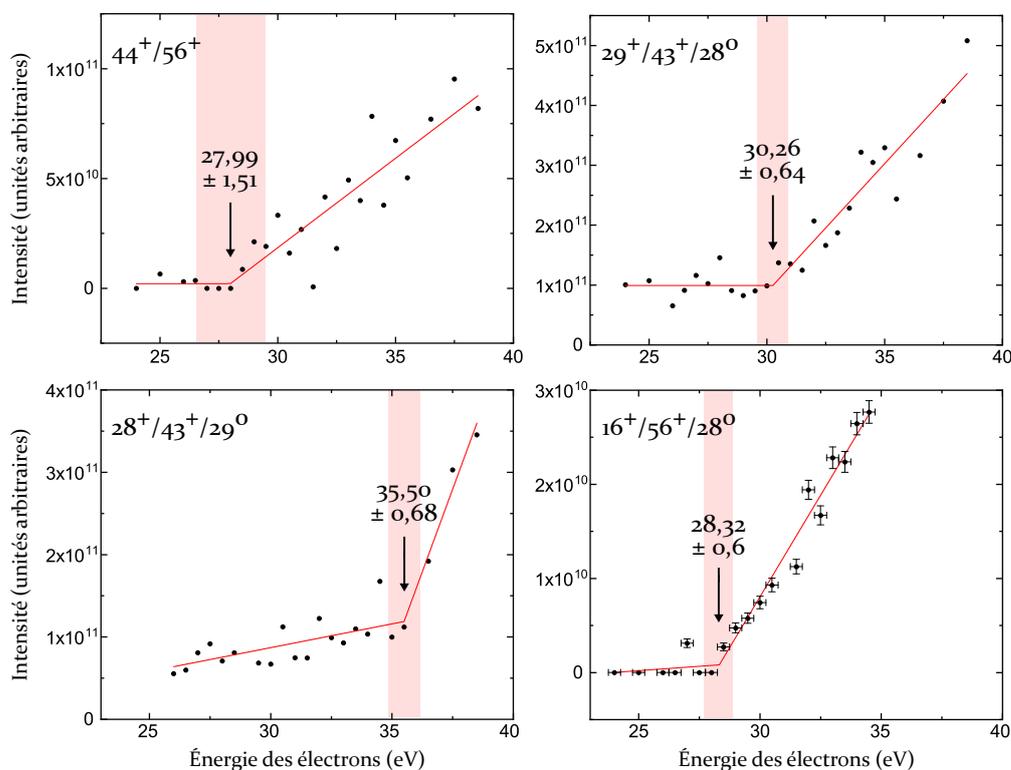


Figure 9.28 | Courbes d'intensité mesurées près du seuil d'apparition (points noirs) pour les principales voies de fragmentation du dication d'hydantoine. La fonction de modélisation est représentée en trait plein rouge et le seuil d'apparition résultant de la modélisation est indiqué par une flèche sur chaque graphe.

Table 9.5 | Seuils énergétiques d'apparition des principales voies de fragmentation avec séparation de charge du dication de l'hydantoine, mesurés par impact d'électron.

Masse (u.m.a)	EA (eV)
100 ($\text{Hyd}_{\text{vert}}^{2+}$)	27,1 [RENOUD et al., 2020]
$44^+/56^+$	$27,99 \pm 1,51$
$29^+/43^+/28^0$	$30,26 \pm 0,64$
$28^+/43^+/29^0$	$35,50 \pm 0,68$
$16^+/56^+/28^0$	$28,32 \pm 0,60$

La suite de cette section présente, pour chaque îlot dont le seuil d'apparition a été mesuré, un chemin de réaction théorique en accord avec l'ensemble des informations obtenues sur le mécanisme de relaxation (chronologie, KER, seuil d'apparition).

Fragmentation $100^{2+} \rightarrow 44^+ + 56^+$ La fragmentation du dication d'hydantoïne en $44^+ + 56^+$ est observée expérimentalement à partir de l'énergie $EA_{(44/56)} = 27,99 \pm 1,51$ eV, soit une énergie compatible avec l'énergie de seconde ionisation de l'hydantoïne $EI_{(\text{Hyd}^{2+})} = 27,1$ eV dont le calcul est présenté en Section 8.2. Comme discuté en Section 9.1.2, cette fragmentation nécessite le transfert d'un atome d'hydrogène au sein de la molécule préalablement à la fragmentation. Le mécanisme proposé, dont le chemin énergétique calculé est présenté en Figure 9.29, correspond au transfert de l'atome d'hydrogène lié à N⁽¹⁾ vers O⁽⁴⁾. Le TS calculé, situé 24,6 eV au dessus de l'hydantoïne neutre, correspond à la fois au transfert de l'atome d'hydrogène et à la fragmentation au niveau de la liaison C⁽²⁾–N⁽³⁾. La barrière de potentiel correspondant à ce mécanisme est donc inférieure à l'énergie de double ionisation de l'hydantoïne et au seuil d'apparition mesuré pour la corrélation $44^+/56^+$. Cette voie de dissociation est donc accessible dès la double ionisation de la molécule d'hydantoïne. La mesure du seuil d'apparition de la corrélation $44^+/56^+$ constitue alors une mesure indirecte de l'énergie de seconde ionisation de l'hydantoïne, en accord avec le calcul. L'énergie cinétique emportée par les fragments (c'est à dire la différence d'énergie entre le TS et l'état fragmenté) donnée par le calcul du chemin énergétique de la fragmentation : $E_{k(44/56)} = 4,7$ eV est en bon accord avec l'énergie cinétique mesurée $E_{k(44/56)} = 4,12 \pm 1,15$ eV (Section 9.1.2), ce qui permet de valider le mécanisme proposé.

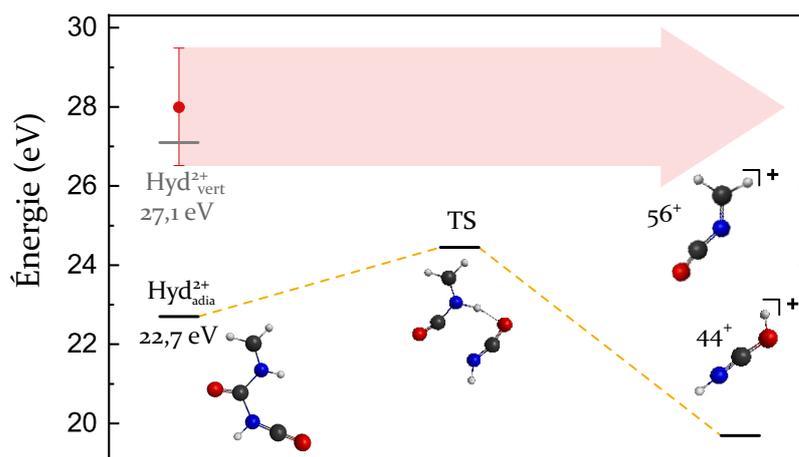


Figure 9.29 | Chemin de fragmentation possible de l'Hyd²⁺ correspondant à l'îlot de corrélation $44^+/56^+$. L'énergie d'apparition mesurée pour cette voie de fragmentation est indiquée en rouge. Les énergies sont référencées par rapport à l'énergie de l'état fondamental de la molécule neutre.

Fragmentation $100^{2+} \rightarrow 28^+ + 43^+ + 29$ La fragmentation du dication d'hydantoïne en $28^+ + 43^+ + 29$ est majoritaire lors de l'ionisation par des électrons du vent solaire à 100 eV (Figure 9.5 et Table 9.2). Grâce à la forme de l'îlot et à la mesure du vecteur vitesse des ions pour chaque couple $28^+/43^+$ détecté, nous avons déduit que les ions 28^+ et 43^+ correspondent respectivement aux fragments C⁽⁴⁾O⁽⁴⁾⁺ et C⁽²⁾N⁽³⁾O⁽²⁾H⁺, le fragment neutre étant émis avant la séparation de charge. Le calcul du chemin de réaction correspondant à ce mécanisme est présenté en Figure 9.30 et décrit ci-dessous :

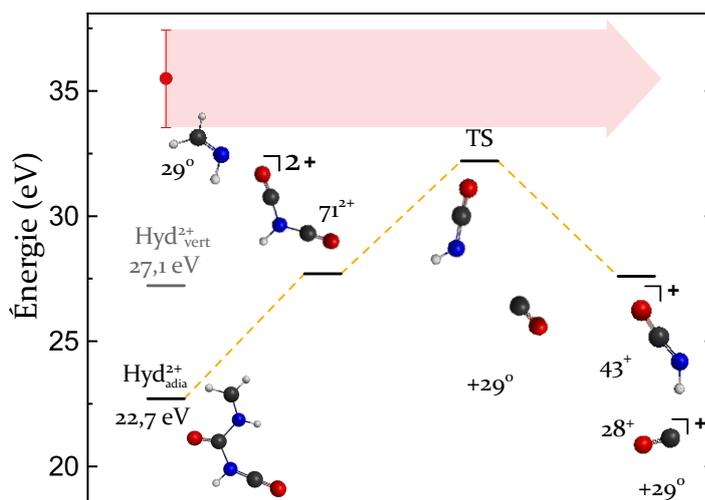
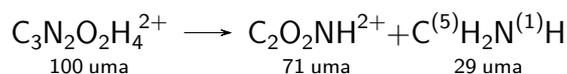
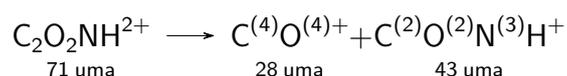


Figure 9.30 | Chemin de fragmentation possible de l'Hyd²⁺ correspondant à l'îlot de corrélation 28⁺/43⁺. L'énergie d'apparition mesurée pour cette voie de fragmentation est indiquée en rouge. Les énergies sont référencées par rapport à l'énergie de l'état fondamental de la molécule neutre.

1. Émission du fragment neutre de masse $m = 29$ u.m.a et formation d'un dication de masse $m = 71$ u.m.a :



2. État de transition à 32,2 eV : cohérent avec la mesure du seuil d'apparition $EA_{(28/43)} = 35,5 \pm 1,26$ eV, le seuil mesuré est cependant légèrement supérieur à la barrière calculée,
3. Fragmentation du dication de masse $m = 71$ u.m.a par répulsion coulombienne des fragments $\text{C}^{(4)}\text{O}^{(4)+}$ et $\text{C}^{(2)}\text{O}^{(2)}\text{N}^{(3)}\text{H}^+$:



L'énergie cinétique emportée par les fragments chargés déterminée par le calcul $E_{k(28/43)} = 4,5$ eV est en bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement par la mesure des vecteurs vitesses : $E_{k(28/43)} = 4,73 \pm 0,03$ eV (Figure 9.11).

Le chemin de fragmentation calculé est en accord avec les mesures expérimentales, ce qui indique que cette voie de fragmentation est effectivement accessible au niveau du seuil.

Fragmentation 100²⁺ → 29⁺ + 43⁺ + 28 L'îlot de corrélation 29⁺/43⁺ est également intense sur la carte de corrélation correspondant à la fragmentation de l'Hyd²⁺ suite à l'interaction avec les électrons du vent solaire (Figure 9.5). Les informations obtenues à 100 eV ont permis de déterminer que le fragment neutre est émis avant la séparation de charge et nous avons proposé trois voies de fragmentation possibles (voir Figure 9.15 pour une visualisation de la position des fragments dans la molécule) :

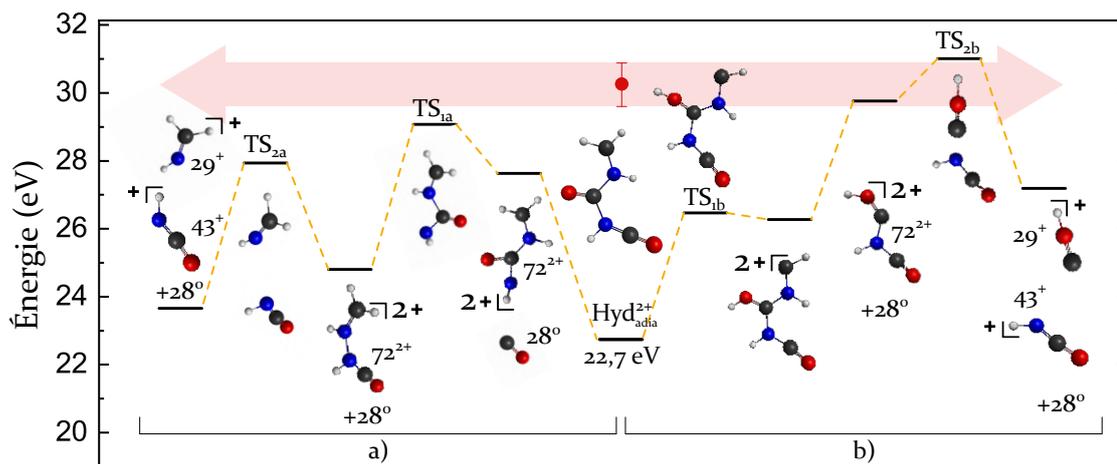
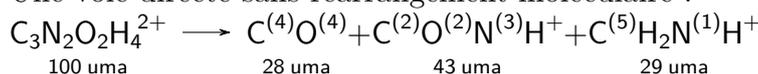
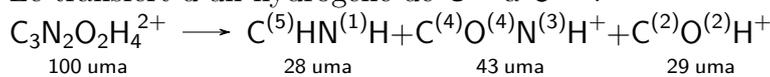


Figure 9.31 | Chemins de fragmentation de l'Hyd²⁺ proposés correspondant à l'îlot de corrélation 29⁺/43⁺. **a)** Voie directe sans transfert d'hydrogène. **b)** Transfert d'hydrogène de C⁽⁵⁾ à O⁽²⁾; L'énergie d'apparition mesurée pour cette voie de fragmentation est indiquée en rouge.

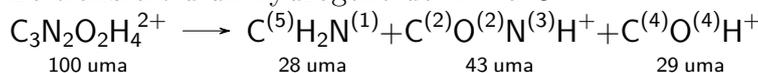
a) Une voie directe sans réarrangement moléculaire :



b) Le transfert d'un hydrogène de C⁽⁵⁾ à O⁽²⁾ :



c) Le transfert d'un hydrogène de N⁽¹⁾ à O⁽⁴⁾ :



Nous avons déterminé précédemment que le transfert d'hydrogène de N⁽¹⁾ à O⁽⁴⁾, correspondant à la voie **c)** mène à la fragmentation avec séparation de charge 44⁺/56⁺, ce qui ne correspond pas à un processus d'émission initiale de neutre. Les chemins de fragmentation théoriques pour les voies **a)** et **b)** sont présentés en partie gauche et droite respectivement de la Figure 9.31 et décrits ci-dessous :

a) Partie gauche de la Figure 9.31 : Suite à l'émission initiale du fragment neutre C⁽⁴⁾O⁽⁴⁾ de masse $m = 28$ u.m.a, l'état de transition TS_{1a} (situé 29,07 eV au dessus de l'hydantoïne neutre) mène à la formation d'un nouvel état stable de l'ion 72²⁺ par liaison des deux atomes d'azote. Un second état de transition TS_{2a} (situé 27,93 eV au dessus de l'hydantoïne neutre) conduit à la dissociation 72²⁺ → 43⁺ + 29⁺, l'ion 29⁺ correspondant dans ce cas au fragment C⁽⁵⁾N⁽¹⁾H₃⁺. L'énergie cinétique théorique libérée au cours de cette réaction est 4,28 eV.

b) Partie droite de la Figure 9.31 : Un transfert d'hydrogène de C⁽⁵⁾ à O⁽²⁾ (TS_{1b}, situé 26,46 eV au dessus de l'hydantoïne neutre) conduit à une nouvelle géométrie stable de l'Hyd²⁺ à partir de laquelle le fragment neutre C⁽⁵⁾N⁽¹⁾H₂ de masse $m = 28$ u.m.a est émis. L'état de transition TS_{2b} (situé 31,00 eV au dessus de l'hydantoïne neutre) mène à la fragmentation 72²⁺ → 43⁺ + 29⁺. L'ion

29^+ correspond alors au fragment $C^{(2)}O^{(2)}H$. L'énergie cinétique emportée par les fragments lors de cette réaction est égale à 3,82 eV.

Le seuil d'apparition mesuré de la voie de dissociation $Hyd^{2+} \longrightarrow 43^+ + 29^+ + 28^0$ est $EA_{(29/43)} = 30, 26 \pm 0,64$ eV. Comme le montre la flèche rouge sur la Figure 9.31, cette mesure est cohérente avec les barrières calculées pour les deux scénarios proposés. L'énergie cinétique emportée par les fragments mesurée à 100 eV est $E_{k(29/43)} = 4, 90 \pm 3,97$ eV (Figure 9.14), ce qui semble privilégier le scénario **a**), l'énergie libérée par la réaction **b**) étant inférieure à l'énergie mesurée. Cependant, l'incertitude sur la valeur de l'énergie mesurée est telle qu'elle ne permet pas de privilégier catégoriquement l'une des deux voies de fragmentation. La voie **a**) étant légèrement plus basse en énergie, elle contribue de façon plus probable à l'îlot de corrélation.

Fragmentation $100^{2+} \longrightarrow 16^+ + 56^+ + 28$ L'énergie d'apparition mesurée pour la corrélation des fragments 16^+ et 56^+ est $EA_{(16/56)} = 28, 32 \pm 0,60$ eV soit très proche de l'énergie de double ionisation de l'hydantoine $EI_{(Hyd^{2+})} = 27,1$ eV. Les tentatives pour trouver un chemin de dissociation théoriques ne nous ont pas permis de déterminer un chemin en accord avec les mesures expérimentales. Nous ne sommes donc pas en mesure de proposer un mécanisme pour cette corrélation.

9.3 | Sections efficaces de fragmentation par impact d'électrons

La mise en évidence de processus provoqués par l'interaction du vent solaire avec une molécule, tels que la fragmentation ou le transfert d'hydrogène, ne suffit pas pour se prononcer sur l'importance de ces processus pour la physico-chimie induite par un vent de type solaire dans les milieux astrophysiques. La mesure des sections efficaces des processus d'ionisation et de fragmentation observés permet quant à elle de quantifier l'efficacité du processus. En particulier la mesure des sections efficaces, mise en regard des conditions du milieu (densité, température, flux, échelle de temps) permet de quantifier l'importance d'un processus particulier dans un environnement donné. Par exemple, l'estimation de la section efficace d'émission de H_2 neutre par le coronène suite à l'impact avec des protons de 100 keV a pu être appliquée au cas particulier de la nébuleuse HD 44179 [CHAMPEAUX et al., 2014]. La section efficace couplée à une estimation des paramètres de la nébuleuse tels que le flux de vent stellaire et la densité de PAH, a permis de déduire que l'interaction des protons du vent solaire avec les molécules de coronène peut être un processus efficace pour la production d'hydrogène moléculaire dans la zone externe de la nébuleuse (tore de poussière).

Les mesures de sections efficaces peuvent également permettre d'expliquer ou interpréter certaines observations astrophysiques, comme le montrent ces deux exemples :

- La mesure de la section efficace de photoionisation du pyrène et du coronène a permis de suggérer que la photoionisation des PAH dans les milieux interstellaires diffus peut induire un taux de chauffage du gaz compatible avec le taux de re-

froidissement observé, ce qui démontre l'importance de ce processus dans le bilan thermique du milieu interstellaire. [VERSTRAETE et al., 1990].

- La sonde GIOTTO de l'ESA a survolé la comète Halley en 1986 et a observé, au fur et à mesure de son approche de la comète, une augmentation de la densité du vent solaire en ions He^+ . Cette augmentation est le signe d'une ionisation simple des molécules dégazées dans la queue de la comète par les ions He^{2+} du vent solaire, par capture électronique. La mesure de la section efficace de simple capture par H^+ , He^+ et He^{2+} sur H_2O et O a en effet permis de reproduire les variations de densité observées [GREENWOOD et al., 2000].

Dans ce cadre, cette section présente une tentative de mesure des sections efficaces de fragmentation du cation d'hydantoïne pour les voies de dissociations formant les ions 28^+ , 29^+ , 44^+ , 57^+ et 72^+ en fonction de l'énergie des électrons incidents. Cette estimation se base sur la mesure expérimentale de l'évolution du rapport de branchement des différentes voies en fonction de l'énergie ainsi que sur une détermination théorique approchée de la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne.

9.3.1 | Évolution des rapports de branchement

Afin d'observer l'évolution du rapport de branchement de chaque voie de fragmentation dont le seuil d'apparition a été mesuré, nous traçons l'intensité de chaque pic par rapport à l'intensité de la totalité des fragments, pour un ensemble d'énergies de 10 eV à 100 eV. Les graphes correspondants, comparés à l'intensité relative de l'ion Hyd^{1+} non fragmenté, sont présentés en Figure 9.32. L'intensité relative de l'hydantoïne non fragmentée (en jaune sur les graphes de la Figure 9.32) décroît au fur et à mesure de l'ouverture des différentes voies de fragmentation. De même, l'intensité relative du fragment 72^+ (en rose sur la Figure 9.32.d), dont le seuil d'apparition est très proche du seuil de première ionisation, diminue progressivement du fait de l'ouverture successive des autres voies de fragmentation. Le rapport de branchement du fragment 28^+ (en noir sur la Figure 9.32.a) présente un maximum qui semble se situer entre 30 eV et 50 eV tandis que le rapport de branchement du fragment 29^+ (en rouge sur la Figure 9.32.a) présente un maximum entre 20 eV et 25 eV.

9.3.2 | Estimation des sections efficaces de fragmentation par impact d'électrons

À partir de l'évolution des rapports de branchement, nous proposons ici une estimation de la section efficace de fragmentation de l'hydantoïne par impact d'électrons, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Suite à la simple ionisation de la molécule par impact d'électrons, la section efficace de fragmentation pour une voie $\text{Hyd}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}$ particulière est donnée par :

$$\sigma_{A^+} = \frac{N_{A^+}}{N_e L \rho_{\text{Hyd}} \epsilon} \quad (9.27)$$

où N_{A^+} est le nombre d'ions A^+ détectés, N_e est le nombre d'électrons total, L est la longueur de la zone de collision, ρ_{Hyd} est la densité d'hydantoïne et ϵ est l'efficacité

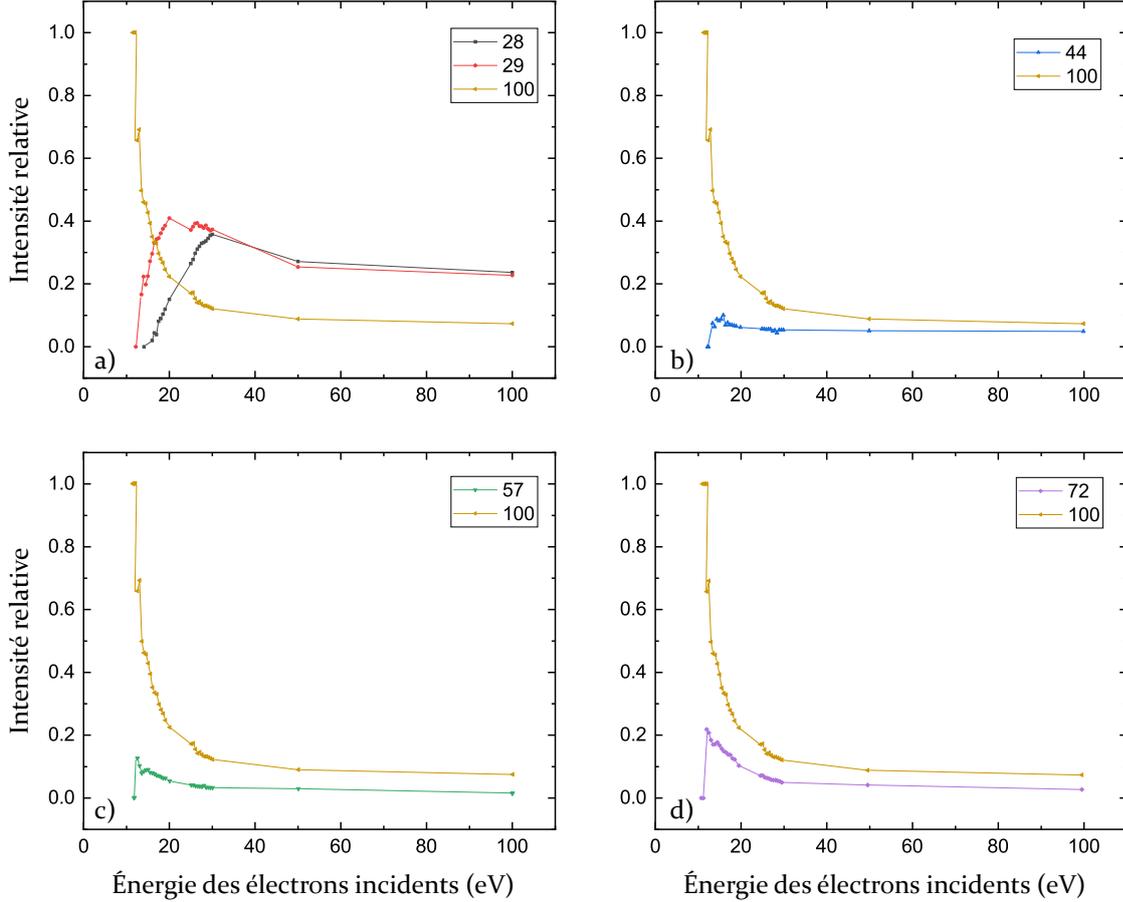


Figure 9.32 | Évolution de l'intensité relative des fragments en fonction de l'énergie des électrons incidents.

de transmission et de détection de l'appareil de mesure. Expérimentalement, N_A^+ correspond à l'intensité du pic de TOF du fragment A^+ et est donc facilement mesurable. La mesure des grandeurs N_e , L , ρ_{Hyd} et ϵ peut quant à elle s'avérer complexe. Pour s'affranchir de cette mesure, une solution consiste à normaliser l'intensité des pics par une section efficace connue (de façon théorique ou expérimentale). Nous proposons ici d'utiliser la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne par impact d'électrons donnée par :

$$\sigma_{\text{tot}_{\text{Hyd}^{1+}}} = \frac{N_{\text{tot}_{\text{Hyd}^{1+}}}}{N_e L \rho_{\text{Hyd}} \epsilon} \quad (9.28)$$

où $N_{\text{tot}_{\text{Hyd}^{1+}}} = N_{\text{Hyd}^{1+}} + \sum_A N_{A^+}$ est le nombre total d'ions provenant de la simple ionisation de l'hydantoïne. La section efficace de fragmentation par impact d'électrons pour la voie $\text{Hyd}^+ \rightarrow A^+ + B$ en fonction de l'énergie \mathcal{E} des électrons incidents est alors donnée par :

$$\sigma_{A^+}(\mathcal{E}) = \frac{N_{A^+}(\mathcal{E})}{N_{\text{Hyd}^{1+}}(\mathcal{E}) + \sum_A N_{A^+}(\mathcal{E})} \sigma_{\text{tot}_{\text{Hyd}^{1+}}}(\mathcal{E}) \quad (9.29)$$

Pour estimer la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne en fonction de l'énergie des électrons incidents, nous avons utilisé le modèle théorique de Deutsch-Märk (DM) [DEUTSCH et al., 2000]. Le formalisme DM repose sur une expression ap-

prochée semi-classique pour la section efficace d'ionisation des atomes, dont les résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales [DEUTSCH et al., 1987 ; MARGREITER et al., 1994] :

$$\sigma_{\text{atome}} = \sum_{n,l} g_{n,l} \pi (r_{n,l})^2 \xi_{n,l} f(\mathcal{E}/E_{n,l}) \quad (9.30)$$

où $\xi_{n,l}$ est la population dans l'orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques n et l , $r_{n,l}$ est le rayon tel que la densité de l'orbitale atomique est maximale (tabulés dans [DESCLAUX, 1973]), $E_{n,l}$ est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique, et $g_{n,l}$ est un facteur de pondération (le produit $g_{n,l} \times E_{n,l}$ ne dépend pas de l'atome et est tabulé dans [MARGREITER et al., 1994]).

La généralisation de ce formalisme aux molécules se fait par le principe d'additivité [MARGREITER et al., 1990 ; PROBST et al., 2001], en sommant les sections efficaces de l'ensemble des atomes de la molécule :

$$\sigma_{\text{molécule}} = \sum_{\text{atome}} \sigma_{\text{atome}} \quad (9.31)$$

Ceci implique d'exprimer les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques : c'est ce qui est réalisé par le code GAMESS lors des calculs d'optimisation de géométrie. Nous avons ici utilisé la base STO-6G, qui permet une identification plus aisée des orbitales atomiques dans les fichiers de sortie. La section efficace totale de simple ionisation de l'hydantoïne par impact d'électrons ainsi obtenue est présentée en Figure 9.33.

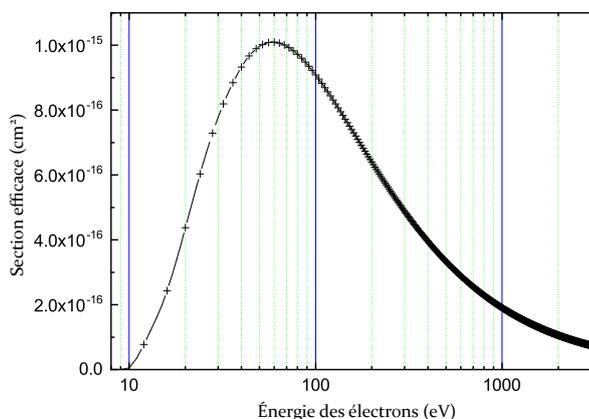


Figure 9.33 | Estimation, par le modèle DM, de la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne par impact d'électrons, en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Il est cependant à noter que le formalisme DM présente une forte dépendance à la base utilisée pour l'obtention de la population des orbitales atomiques. En effet, l'utilisation de bases différentes peut induire une différence de 25% pour la valeur maximale de la section efficace et une différence de 15 eV pour la position du maximum de section efficace [DEUTSCH et al., 2000]. La tentative de mesure des sections efficaces de fragmentation présentée ici est donc seulement indicative.

L'évolution, en fonction de l'énergie des électrons incidents, de la section efficace de fragmentation de l'hydantoïne simplement ionisée, obtenue à partir des rapports

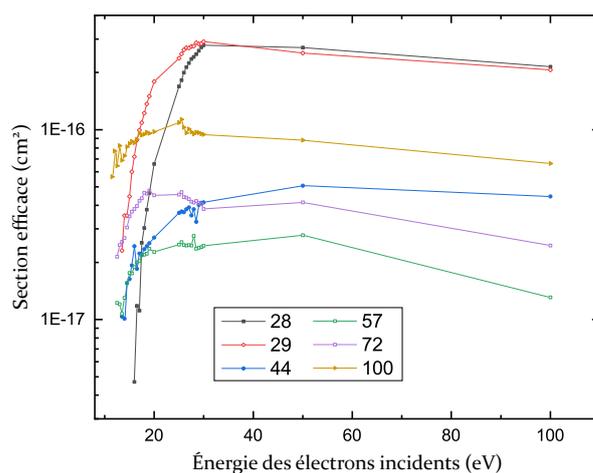


Figure 9.34 | Estimation de la section efficace de fragmentation de l'Hyd¹⁺ par impact d'électrons. Pour obtenir les sections efficaces, les rapports de branchement de chaque voie ont été multipliés par la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne, calculée par le formalisme DM.

de branchement (équation (9.29)), est présentée en Figure 9.34. Les courbes sont globalement conformes aux courbes attendues (croissance rapide jusqu'à un maximum puis décroissance plus douce).

Cette première estimation de la section efficace de fragmentation de l'hydantoïne par impact d'électrons pourra être améliorée, comme présenté en Conclusion de ce manuscrit, (i) en mesurant le nombre d'électrons *via* le courant accumulé pour chaque énergie, ce qui donnera une section efficace relative, ou (ii) en mesurant la section efficace d'un processus documenté dans la littérature, ce qui pourra permettre une mesure de section efficace absolue.

Conclusion : Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons

L'étude de l'interaction de la molécule d'hydantoïne avec les électrons d'énergie $\mathcal{E} = 100$ eV simulant le vent solaire montre :

- d'une part, une certaine résistance de la molécule à l'interaction, dans 7,7% des cas, sous la forme d'un cation dont la géométrie est très proche de celle de la molécule neutre,
- d'autre part, une riche diversité de fragments, la fragmentation du cation d'hydantoïne étant dominée par les petits fragments de masse $m < 50$ u.m.a.

Le fragment de masse $m = 28$ u.m.a, identifié comme CO⁺ ou CNH₂⁺, apparaît comme le fragment majoritaire, à la fois dans le cas de la fragmentation du cation et de la fragmentation du dication avec séparation de charge.

La mesure des seuils énergétiques d'apparition des principaux fragments catio-

niques et des principales corrélations cation/cation permet de quantifier l'énergie nécessaire à l'ouverture des voies de fragmentation observées et donne une indication sur l'énergie déposée par les électrons du vent solaire dans la molécule lors de l'interaction. Le plus haut seuil d'apparition mesuré correspond à la fragmentation du dication d'hydantoïne en $28^+ + 43^+ + 29$: $EA_{(28/43)} = 35,5 \pm 0,68$ eV. Cette valeur constitue donc la borne inférieure de l'énergie maximale déposée dans la molécule. Lors du balayage de l'énergie des électrons jusqu'à 40 eV, le seuil d'apparition de la corrélation $16^+/28^+$, présente sur la carte de corrélation résultant de l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons de 100 eV, n'a pas été observé. Les électrons du vent solaire sont donc susceptibles de transférer plus de 40 eV à la molécule.

Afin de compléter la caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons, une tentative de mesure de la section efficace de fragmentation du cation d'hydantoïne par impact d'électrons est proposée dans ce chapitre. La mesure des sections efficaces des processus induits par l'interaction entre le vent solaire et les molécules est d'un grand intérêt dans le contexte astrophysique et constituera un axe de recherche et de développement privilégié pour l'équipe à court terme.

10 | Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions minoritaires du vent solaire

Sommaire

10.1 Fragmentation de l'Hyd¹⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire 167

10.1.1 Spectre de masse 167

10.1.2 Durée de vie du cation d'hydantoïne 170

10.2 Fragmentation de l'Hyd²⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire 172

10.2.1 Cartes de corrélation 172

10.2.2 Fragments doublement chargés 174

10.3 Comparaison électrons/ions 178

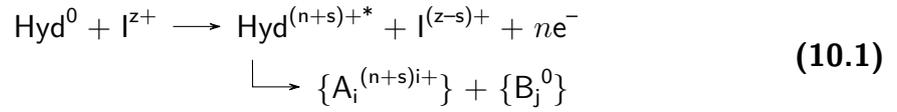
Afin de poursuivre l'étude de l'interaction du vent solaire avec la molécule prébiotique d'hydantoïne, ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'interaction de l'hydantoïne avec deux ions multichargés : He²⁺ à 8 keV et O⁶⁺ à 30 keV qui constituent deux des composants minoritaires du vent solaire. Les énergies et les vitesses des ions sont résumées dans la Table **10.1**.

Table 10.1 | Caractéristiques énergétiques des ions multichargés utilisés pour les expériences d'interaction avec l'hydantoïne.

Ion	Énergie	Vitesse
He ²⁺	8 keV	0,27 u.a
O ⁶⁺	30 keV	0,33 u.a

Les énergies ont été choisies telles que la vitesse des ions corresponde au vent solaire (Section 1.2.2 du chapitre d'introduction de ce manuscrit). Dans cette gamme de vitesse, le processus d'interaction dominant est l'ionisation par capture électronique sur

le projectile (Section 1.3.1 du chapitre d'introduction), l'ionisation dans le continuum reste néanmoins possible. La réaction s'écrit alors :



Pour réaliser cette étude, j'ai eu l'opportunité d'effectuer une campagne de mesures sur le dispositif COLIMACON, décrit en Chapitre 6 dans la première partie de ce manuscrit, développé par les équipes du CIMAP (Centre de recherches sur les Ions, les MAériaux et la Photonique) au sein du GANIL à Caen. Les caractéristiques de la relaxation par fragmentation du cation et du dication d'hydantoine suite à l'interaction avec les ions minoritaires du vent solaire sont présentés successivement.

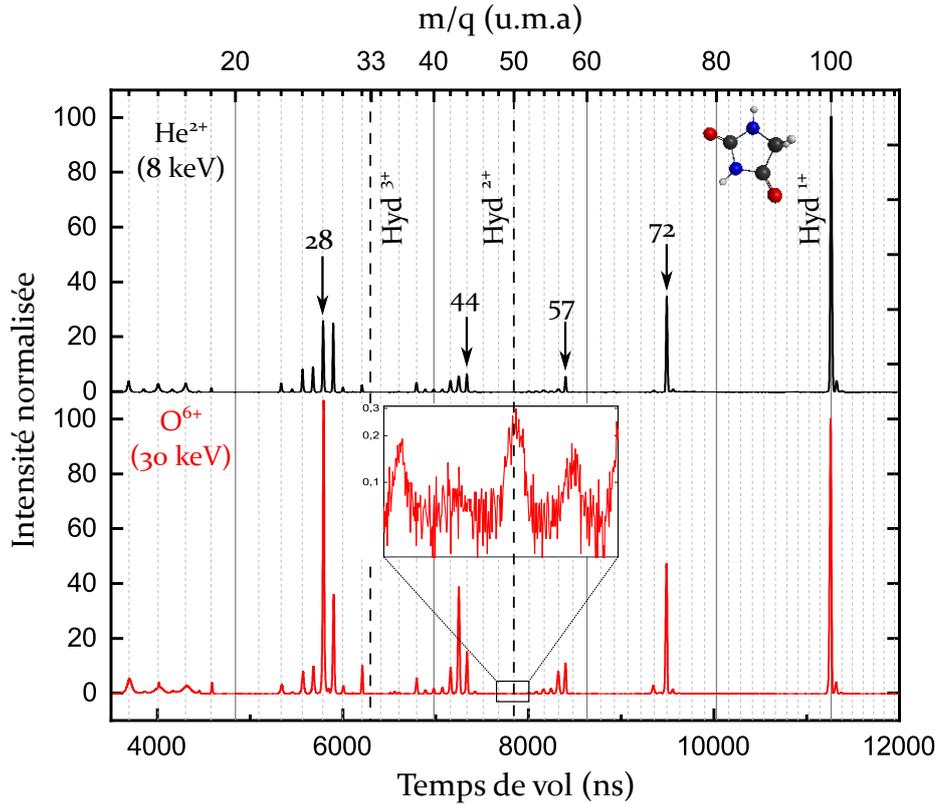


Figure 10.1 | Spectres de masse 1STOP issus de la fragmentation de la molécule d'hydantoïne $C_3N_2O_2H_4$ suite à l'interaction avec des ions He^{2+} à 8 keV (partie haute) et des ions O^{6+} à 30 keV (partie basse). L'encart est un agrandissement du spectre correspondant à l'ion projectile O^{6+} centré sur le pic du dication d'hydantoïne non fragmenté ($m/q = 50$). Les intensités sont normalisées par rapport au pic d'Hyd¹⁺ non fragmenté ($m/q = 100$).

10.1 | Fragmentation de l'Hyd¹⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire

10.1.1 | Spectre de masse

Les spectres de temps de vol 1STOP, associés à la fragmentation du cation d'hydantoïne, sont présentés en partie haute et basse de la Figure **10.1**, dans le cas de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions He^{2+} à 8 keV et O^{6+} à 30 keV respectivement. Les fragments majoritaires correspondent aux ions de masse $m = 72, 57, 44, 43, 29$ et 28 u.m.a, dont les positions possibles au sein de la molécule d'hydantoïne simplement chargée ont été présentées dans le chapitre précédent Section 9.1.1. L'énergie déposée par les ions dans la molécule n'est pas maîtrisée et est potentiellement supérieure au seuil de fragmentation : plusieurs voies de fragmentation sont donc susceptibles de contribuer à l'intensité de chaque pic observé.

Les valeurs des rapports de branchement λ_i par rapport à la totalité des événements et λ_{100} par rapport à l'intensité de l'ion parent Hyd¹⁺ non fragmenté, ainsi que les

Table 10.2 | Intensités relatives et identification proposée pour les cations formés après l'interaction de la molécule d'hydantoine neutre avec des ions He^{2+} à 8keV et des ions O^{6+} à 30 keV. Les lignes en gras correspondent aux fragmentations majoritaires ainsi qu'aux autres fragmentations discutées par la suite. λ_i : intensité de la masse i relativement à l'ensemble du spectre. λ_{100} : intensité relativement au cation d'Hyd¹⁺ non fragmenté.

m/q	He^{2+}		O^{6+}		Identification possible
	λ_i ($\pm 3\%$)	λ_{100} ($\pm 3\%$)	λ_i ($\pm 3\%$)	λ_{100} ($\pm 3\%$)	
12	2,3	5,3	3,4	15,0	C^+
13	0,5	1,2	0,4	1,7	CH^+
14	2,2	5,0	2,7	12,0	N^+/CH_2^+
15	0,6	1,3	0,8	3,3	NH^+
16	2,4	5,4	3,0	13,0	O^+
24	1,1	2,5	0,8	3,4	C_2^+
25	0,3	0,8	0,08	0,33	C_2H^+
26	2,8	6,5	2,0	8,5	$\text{CN}^+/\text{C}_2\text{H}_2^+$
27	3,2	7,4	2,3	9,9	CNH^+
27,5	< 0,1	< 0,1	×	×	$\text{C}_2\text{NOH}^{2+}$
28	8,5	19,7	20,5	88,9	$\text{CNH}_2^+/\text{CO}^+$
28,5	< 0,1	< 0,1	0,3	1,4	$\text{C}_2\text{NOH}_3^{2+}$
29	7,6	17,7	7,3	31,6	$\text{CNH}_3^+/\text{COH}^+$
30	0,6	1,3	0,5	2,3	$\text{CH}_2\text{O}^+/\text{NCH}_4^+$
35,5	< 0,1	< 0,1	0,13	0,6	$\text{C}_2\text{N}_2\text{OH}_3^{2+}/\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}^{2+}$
38	×	×	1,1	4,7	C_2N^+
39	0,4	0,8	0,2	1,1	C_2NH^+
40	0,4	0,9	0,4	1,6	C_2NH_2^+
41	0,4	0,9	0,4	1,8	$\text{C}_2\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{OH}^+$
42	1,9	4,7	2,0	8,6	$\text{C}_2\text{OH}_2^+/\text{CNO}^+$
43	2,8	7,1	8,6	37,4	CNOH^+
44	2,3	4,3	3,1	13,4	CNOH_2^+
50	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1	Hyd^{2+}
52	0,1	0,3	0,1	0,4	C_2N_2^+
53	0,2	0,4	0,2	0,8	$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}^+$
54	0,4	1,0	0,4	1,8	$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2^+/\text{C}_2\text{NO}^+$
55	0,2	0,4	0,5	2,0	C_2NOH^+
56	0,7	1,7	2,1	9,3	C_2NOH_2^+
57	1,9	4,5	2,3	9,9	C_2NOH_3^+
70	0,2	0,51	0,8	3,7	$\text{C}_2\text{N}_2\text{OH}_2^+$
72	13,0	30,3	10,0	43,2	$\text{C}_2\text{N}_2\text{OH}_4^+/\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}_2^+$
100	43,0	100	23,0	100	Hyd^{1+}

identifications possibles des ions détectés sont présentés dans la Table **10.2**. L'erreur pour l'ensemble des rapports de branchement est majorée par l'incertitude statistique $\Delta\lambda/\lambda = 3\%$ sur le pic de plus basse intensité correspondant au rapport masse sur charge $m/q = 50$.

Le pic à $m/q = 100$ correspond au monocation non fragmenté Hyd¹⁺ de la molécule cible d'hydantoïne. Le rapport de branchement de la molécule d'hydantoïne non fragmentée survivant à l'interaction est plus faible dans le cas du projectile O⁶⁺ (23,0%) que dans le cas du projectile He²⁺ (43,0%), suggérant que l'hydantoïne fragmente de façon plus probable après une interaction avec l'ion O⁶⁺. Cette observation peut s'expliquer par le fait que, de par sa charge plus importante, l'ion O⁶⁺ est en capacité de capturer des électrons appartenant à des orbitales plus profondes, laissant la molécule dans un état d'énergie interne plus importante que dans le cas d'une interaction avec l'ion He²⁺. Des voies de fragmentations nécessitant plus d'énergie peuvent alors être ouvertes.

Sur les deux spectres, nous observons un très faible signal correspondant au dication non fragmenté Hyd²⁺ ($m/q = 50$) : $\lambda_{50} = 0,04\%$ et $\lambda_{50} = 0,03\%$ pour He²⁺ et O⁶⁺ respectivement, indiquant l'existence d'une forme stable du dication d'hydantoïne à l'échelle de la microseconde, en accord avec le calcul qui prédit l'existence d'une forme stable du dication d'hydantoïne (Section 8.2.2). L'encart dans la partie basse de la Figure **10.1** présente un zoom sur le pic correspondant dans le cas de l'ion O⁶⁺. La faible quantité d'Hyd²⁺ détecté indique que la molécule d'hydantoïne fragmente facilement lorsqu'elle est doublement chargée, comme nous l'avons vu dans le cas de l'interaction avec les électrons. Aucun signal correspondant à la molécule d'hydantoïne triplement chargée ($m/q = 33,3$) n'est détecté, ce qui révèle la fragilité de la molécule qui fragmente dès que sa charge est supérieure à $q = +2$. Cette observation est cohérente avec la prédiction théorique fournie par le calcul DRC (Section 8.2.3) montrant la fragmentation instantanée de l'Hyd³⁺ en 71²⁺ + 29⁺.

En terme de fragments cationiques formés, les deux spectres de fragmentation sont semblables : dans les deux cas, les principales voies de fragmentation mènent aux ions de rapports masse sur charge : $m/q = 28, 29, 44, 43$ et 72 . La différence majeure entre les deux projectiles ioniques se trouve dans le rapport de branchement des ions 28⁺ (CO⁺ ou CNH₂⁺) et 43⁺ (CNOH⁺) qui est bien supérieur dans le cas de O⁶⁺ que dans le cas de He²⁺. Cet écart peut s'expliquer, comme évoqué précédemment, par l'ouverture de nouvelles voies de fragmentation lors de l'interaction avec l'ion O⁶⁺, qui produisent efficacement les ions 28⁺ et 43⁺.

Il est à noter que les pourcentage d'évènements 1STOP par rapport aux évènements 2STOP enregistré est élevé, traduisant une contamination des évènements 1STOP par les évènements 2STOP lorsqu'un seul des ions du couple A⁺/B⁺ émis en corrélation lors de la fragmentation de l'Hyd²⁺ est détecté. Dans le cas du dispositif COLIMACON, la contamination du spectre 1STOP par les évènements 2STOP est dû à une efficacité de détection $f_i \approx 65\%$ qui limite la transmission des ions formés jusqu'au détecteur [DELAUNAY, 2016]. L'intensité des pics dans les spectres 1STOP et donc les rapports de branchement associés à la fragmentation de l'ion Hyd¹⁺ sont donc surestimés.

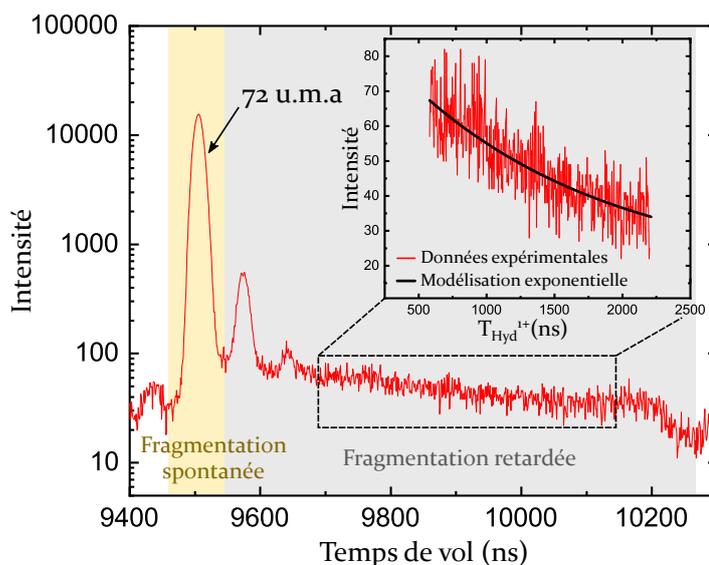


Figure 10.2 | Distribution d'intensité autour de la masse $m = 72$ u.m.a dans le cas du projectile He^{2+} . L'encart est un agrandissement de l'épaule correspondant à la fragmentation retardée de l'ion Hyd^{1+} , modélisé par une fonction exponentielle décroissante (en noir) : le temps en abscisse est le temps passé par l'ion moléculaire non fragmenté dans la zone d'extraction du spectromètre de masse.

10.1.2 | Durée de vie du cation d'hydantoïne

La fragmentation spontanée des ions moléculaires Hyd^{1+} est dominante pour les deux projectiles. Cependant, sur les deux spectres, un épaulement vers les TOF plus longs est observé au niveau du pic $m/q = 72$, comme le montre la Figure 10.2 dans le cas du projectile He^{2+} . Cet épaulement est dû à la fragmentation retardée d'un état métastable du cation d'hydantoïne Hyd^{1+} dans la zone d'extraction du spectromètre [BERNIGAUD et al., 2009 ; DELAUNAY et al., 2014 ; KOCISEK et al., 2015 ; INDRAJITH et al., 2019], comme illustré sur la Figure 10.3. L'ion non fragmenté de masse $m = 100$ u.m.a ayant

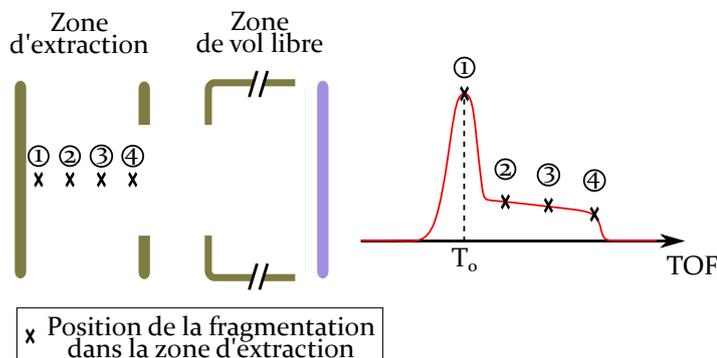


Figure 10.3 | Influence, lors d'une fragmentation retardée, de la position de fragmentation sur le TOF d'un ion. Position ① : fragmentation spontanée, le TOF de l'ion est T_0 . Positions ② à ④ : fragmentation retardée, le TOF dépend du temps $T_{\text{Hyd}^{1+}}$ passé par l'ion parent non fragmenté dans la zone d'extraction.

un temps de transit dans la zone d'extraction plus long que le fragment, l'ion de masse $m = 72$ u.m.a provenant de la fragmentation retardée de l'Hyd¹⁺ en un certain point de la zone d'extraction (symbolisé par les croix noires sur la Figure **10.3**) est détecté légèrement en retard par rapport à celui provenant de la fragmentation spontanée de l'Hyd¹⁺ (position ① sur la Figure **10.3**). La décroissance exponentielle de l'épaule permet de mesurer le temps de vie du cation d'hydantoine métastable. En effet, en connaissant la géométrie du spectromètre et la configuration des potentiels appliqués aux électrodes [BERNIGAUD, 2009 ; MACLOT, 2014 ; DELAUNAY, 2016], le TOF de l'ion de masse $m = 72$ u.m.a dans l'épaule est converti en temps $T_{\text{Hyd}^{1+}}$ passé par l'ion Hyd¹⁺ non fragmenté dans la première zone d'extraction (encart dans la Figure **10.2**). La modélisation de l'épaule par une fonction exponentielle décroissante $\exp^{-T_{\text{Hyd}^{1+}}/\tau}$ (en noir dans l'encart de la Figure **10.2**) donne accès au temps de vie τ de l'ion Hyd¹⁺ non fragmenté dans le cas de l'interaction avec He²⁺ et O⁶⁺ :

$$\begin{aligned}\tau_{\text{He}^{2+}} &= 1,49 \pm 0,06 \mu\text{s} \\ \tau_{\text{O}^{6+}} &= 2,30 \pm 0,13 \mu\text{s}\end{aligned}$$

À partir de la mesure du temps de vie de l'Hyd¹⁺, la théorie de l'état de transition permet de déterminer, de façon indirecte, l'énergie interne de la molécule, acquise lors de l'interaction avec le projectile. En effet, pour un état de transition TS donné, le coefficient k de la réaction de fragmentation (inverse du temps de vie de l'ion non fragmenté qui constitue l'état initial de la réaction) est donné par [GILBERT et al., 1990 ; MOSTAFAVI, 2015] :

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{h} k_B T \frac{Q_{\text{TS}}(T)}{Q_{\text{initial}}(T)} \exp^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (10.2)$$

où T est la température, ΔE est la valeur de la barrière de potentiel correspondant à l'état de transition et $Q_{\text{initial}}(T)$ et $Q_{\text{TS}}(T)$ sont les fonctions de partition de l'état initial et de l'état de transition respectivement. La fonction de partition d'un système moléculaire est donnée par $Q = Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}}$, avec les fonctions de partition de vibration et de rotation définies par :

$$Q_{\text{vib}} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \quad (10.3)$$

$$Q_{\text{rot}} = \left(\frac{2k_B T}{\hbar^2 \pi^3} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2} \quad (10.4)$$

Les fréquences de vibration ν_i pour chaque mode propre de la molécule ainsi que les moments d'inertie I du système moléculaire dans les trois directions sont donnés par calcul grâce au code GAMESS, pour l'état initial et l'état de transition. Pour l'état de transition considéré et le temps de vie τ déterminé expérimentalement, la détermination de la température T solution de l'équation (10.2) permet donc de déduire l'énergie interne de la molécule. Par le calcul, nous avons déterminé deux états de transition conduisant à la dissociation $100^+ \rightarrow 72^+ + 28^0$ sans énergie de dissociation supplémentaire (Figure **9.20**) : TS₁ : $\Delta E = 3,8$ eV et TS₂ : $\Delta E = 1,7$ eV. L'énergie interne de la molécule déduite de la résolution de l'équation (10.2) pour chaque état

de transition et chaque projectile est présentée en Table **10.3**. L'énergie interne de la molécule ainsi calculée est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation, tout en étant légèrement supérieure, ce qui est cohérent puisque l'énergie interne de la molécule doit être suffisante pour franchir la barrière de potentiel. Dans ce cas particulier, la molécule possède peu d'énergie interne suite à l'interaction, comme nous pouvons nous y attendre dans le cas des ions multichargés, pour lesquels le processus d'ionisation prépondérant est la capture à grand paramètre d'impact.

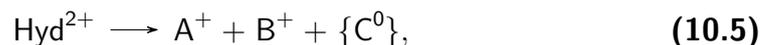
Table 10.3 | Énergie interne du cation d'Hyd¹⁺ calculée via la théorie de l'état de transition, par la mesure du temps de vie de l'Hyd¹⁺ dans le cas des projectiles He²⁺ et O⁶⁺, pour les deux chemins de fragmentations calculés (via TS₁ et TS₂).

Projectile	O ⁶⁺	He ²⁺
TS ₁ (3,8 eV)	5,6 eV	5,7 eV
TS ₂ (1,7 eV)	2,1 eV	2,2 eV

10.2 | Fragmentation de l'Hyd²⁺ suite à l'ionisation par les ions minoritaires du vent solaire

La fragmentation de l'hydantoine doublement chargée Hyd²⁺ suite à l'interaction avec les ions He²⁺ et O⁶⁺ est caractérisée :

- d'une part, grâce aux cartes de corrélation lorsque la fragmentation implique une séparation de charge selon :



- d'autre part, par l'observation de fragments doublement chargés dans les spectres 1STOP lorsque la fragmentation se fait par émission de neutre sans séparation de charge :



Cette section présente les informations obtenues par ces deux approches.

10.2.1 | Cartes de corrélation

Les cartes de corrélation, issues de l'émission d'un couple A⁺/B⁺ lors de la fragmentation du dication d'hydantoine, sont présentées en Figure **10.4.a** dans le cas de l'interaction de l'hydantoine avec les ions He²⁺ à 8 keV et Figure **10.4.b** dans le cas de l'interaction de l'hydantoine avec les ions O⁶⁺ à 30 keV. Dans les données brutes issues de la détection de deux ions durant une impulsion, des îlots impliquant la molécule

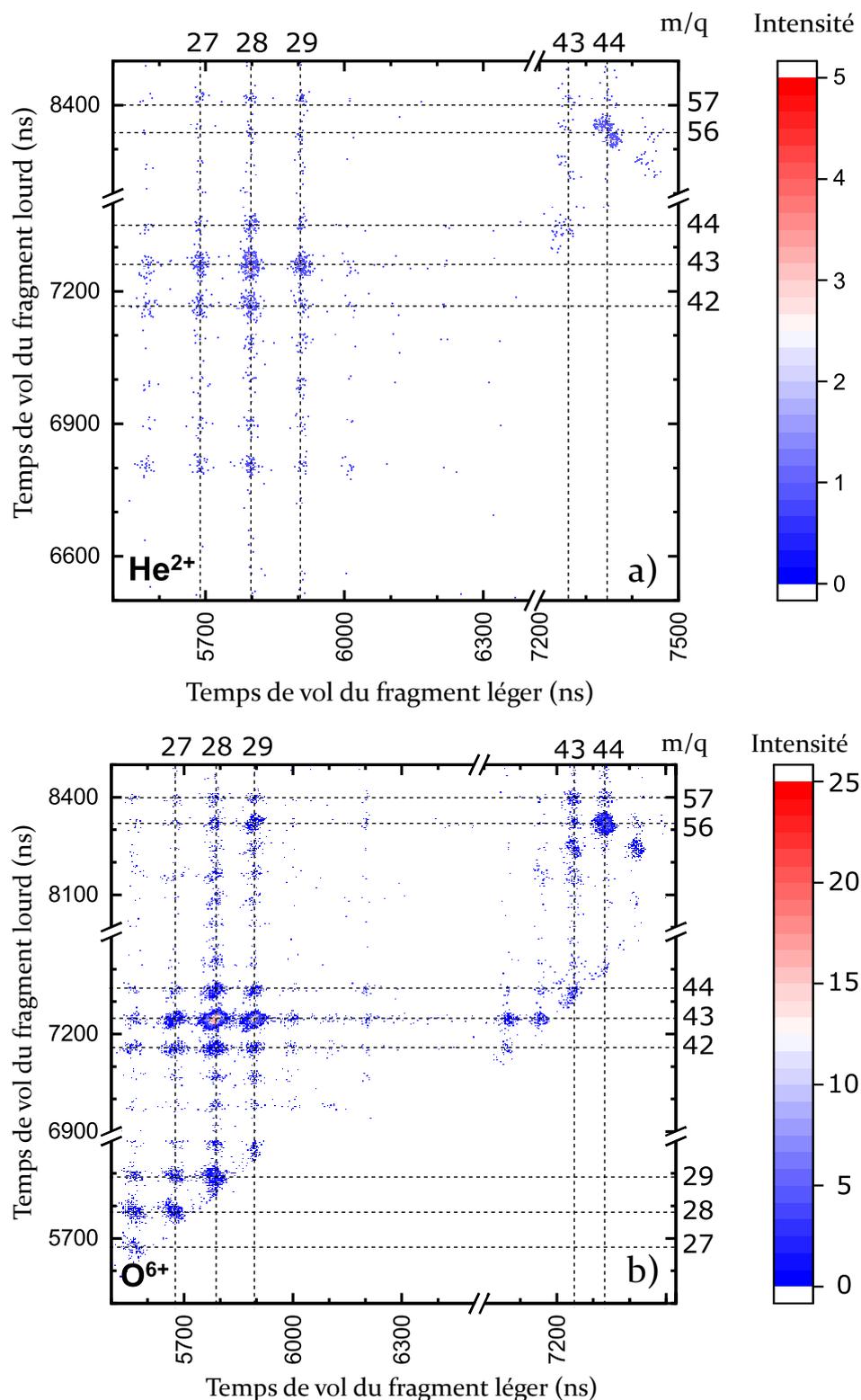


Figure 10.4 | **a)** Carte de corrélation de la dissociation avec séparation de charge du dication d'hydantoine suite à l'interaction avec des ions He^{2+} à 8 keV. **b)** Carte de corrélation de la dissociation avec séparation de charge du dication d'hydantoine suite à l'interaction avec des ions O^{6+} à 30 keV.

initiale d'hydantoine non fragmentée sont observés, signe de la présence de corrélations fortuites issues de deux évènements de fragmentation différents (Section 5.2.3). Il résulte que 10% de l'îlot $28^+/43^+$ est fortuit ainsi que 1% de l'îlot $44^+/56^+$. Les cartes de corrélation présentées en Figures **10.4.a** et **10.4.b** résultent de la suppression des évènements fortuits suivant la méthode présentée en Section 5.2.3. Les îlots ne possèdent pas de pente négative comme attendu (Section 5.2.3) : la pente des îlots paraît positive. Cet effet est dû au temps de montée $\Gamma = 200$ ns de la tension pulsée d'extraction des ions qui étire les îlots perpendiculairement à leur pente [MACLOT, 2014].

Les deux corrélations les plus intenses pour les deux projectiles correspondent aux fragmentations $100^{2+} \rightarrow 28^+ + 43^+ + \{29\}$ et $100^{2+} \rightarrow 44^+ + 56^+$, dont les rapports de branchements relativement à l'ensemble des évènements 2STOP détectés sont donnés en Table **10.4**. Plus généralement, la zone $(27^+ \rightarrow 29^+)/ (42^+ \rightarrow 44^+)$, qui regroupe 20% des corrélations détectées dans le cas de He^{2+} et 38% dans le cas de O^{6+} , correspond aux voies de fragmentation majoritaires du dication d'hydantoine. Le fragment de masse $m = 28$ u.m.a est identifié comme l'ion CO ou l'ion CNH_2 à la suite d'un transfert d'hydrogène (Figure **9.2.a**). Le fragment de masse $m = 27$ u.m.a provient de la perte d'un atome d'hydrogène sur le fragment CNH_2^+ de masse $m = 28$ u.m.a, ou du transfert de l'hydrogène préalablement à la fragmentation. Le fragment de masse $m = 29$ u.m.a, quant à lui, est identifié comme l'ion CNH_3^+ sans réarrangement ou l'ion COH^+ à la suite d'un transfert d'hydrogène (Figure **9.2.b**). Le fragment de masse $m = 43$ u.m.a est identifié comme l'ion CONH^+ , à partir duquel la perte d'un atome d'hydrogène ou le transfert préalable vers d'autres atomes au sein de la molécule mène à la formation de l'ion CNO^+ de masse $m = 42$ u.m.a, tandis que l'ajout d'un atome d'hydrogène par transfert mène à la formation de l'ion CONH_2^+ de masse $m = 44$ u.m.a. De même, le mécanisme de fragmentation proposé pour la fragmentation à deux corps $100^{2+} \rightarrow 44^+ + 56^+$ implique le transfert d'un atome d'hydrogène entre les atomes $\text{N}^{(1)}$ et $\text{O}^{(4)}$. Les îlots de corrélation détectés traduisent ainsi une importante mobilité des atomes d'hydrogène induite par l'interaction de la molécule d'hydantoine avec les ions du vent solaire.

10.2.2 | Fragments doublement chargés

Les spectres de masse 1STOP issus de la détection d'un seul ion suite à l'interaction entre une molécule d'hydantoine et un ion He^{2+} ou O^{6+} , présentés en Figure **10.1**, sont

Table 10.4 | Rapports de branchement λ , normalisés à l'ensemble du spectre de corrélation observé, des îlots de corrélation majoritaires provenant de la double ionisation de l'hydantoine par des ions He^{2+} à 8 keV et des ions O^{6+} à 30 keV.

A ⁺ /B ⁺	He ²⁺ (λ en %)	O ⁶⁺ (λ en %)
	$\Delta\lambda/\lambda = \pm 6\%$	$\Delta\lambda/\lambda = \pm 3\%$
44 ⁺ /56 ⁺	5	7
28 ⁺ /43 ⁺	8	20
(27 ⁺ → 29 ⁺)/(42 ⁺ → 44 ⁺)	20	38

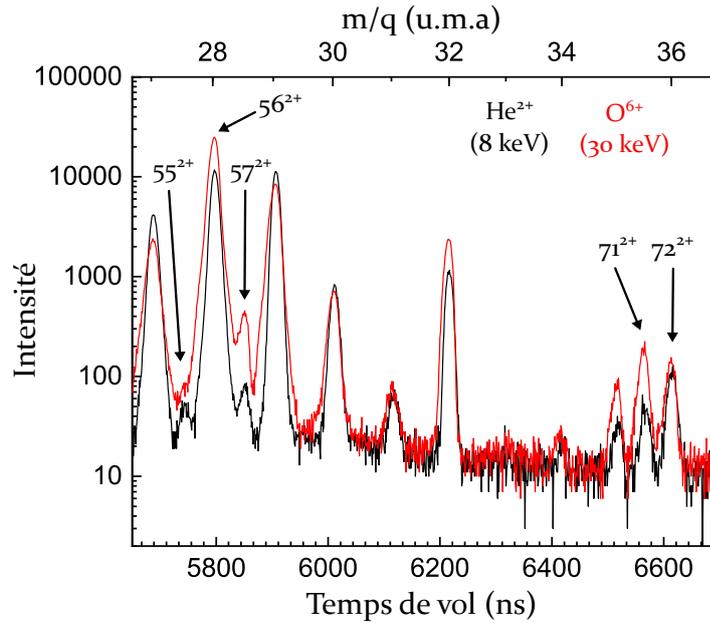


Figure 10.5 | Portion du spectre de masse par temps de vol correspondant aux dications résultant de la fragmentation sans séparation de charge du dication d'hydantoïne suite à la double ionisation de la molécule par des ions He²⁺ à 8 keV (en noir) et O⁶⁺ à 30 keV (en rouge).

dominés par les ions de rapport masse sur charge entier. Ces ions sont majoritairement le produit de la fragmentation du cation d'hydantoïne Hyd¹⁺ mais peuvent également provenir, en plus petite proportion, de la fragmentation sans séparation de charge du dication Hyd²⁺. Par exemple, l'ion de rapport masse sur charge $m/q = 28$ dans le spectre 1STOP provient majoritairement de l'ion 28⁺ mais peut aussi être associé à l'ion 56²⁺. Par contre, les ions de rapport masse sur charge demi-entier sont associés, sans ambiguïté, à la fragmentation du dication d'hydantoïne. La Figure 10.5 présente un agrandissement, en échelle logarithmique, du spectre 1STOP pour l'He²⁺ (en noir) et l'O⁶⁺ (en rouge), dans la zone $m/q \in [27 \text{ u.m.a}; 37 \text{ u.m.a}]$. Les rapports masse sur charge demi entiers $m/q = 27,5$; $28,5$ et $35,5$, indiqués par des flèches, sont associés aux fragments A²⁺ = 55²⁺, 57²⁺ et 71²⁺ respectivement.

Fragment 71²⁺ et corrélations associées Au sein de la molécule d'Hyd²⁺, l'ion 71²⁺ peut être facilement formé, sans réarrangement, par la perte du fragment neutre C⁽⁵⁾N⁽¹⁾H₃ de masse $m = 29 \text{ u.m.a}$. L'ion 71²⁺ est alors identifié comme le fragment C₂NO₂H²⁺. Comme évoqué précédemment (Section 9.2.2), l'ion 71²⁺ ainsi formé peut fragmenter en 28⁺ + 43⁺ par ouverture de la liaison N⁽³⁾-C⁽⁴⁾, via un état de transition calculé à 32,2 eV compatible avec le seuil d'apparition mesuré pour la corrélation 28⁺/43⁺ : EA_(28/43) = 35,5 ± 1,26 eV. Cette fragmentation contribue donc à l'intensité de l'îlot 28⁺/43⁺, qui correspond à la corrélation la plus intense lors de la fragmentation du dication d'Hyd²⁺ suite à l'interaction de l'hydantoïne avec les ions He²⁺ et O⁶⁺.

Fragment 57²⁺ et corrélations associées L'ion de masse $m = 57 \text{ u.m.a}$ peut être formé par la perte d'un fragment neutre de masse $m = 43 \text{ u.m.a}$, par rupture de la

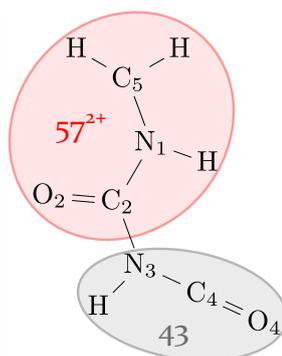


Figure 10.6 | Position proposée pour les fragments de masse $m = 57$ u.m.a et $m = 43$ u.m.a au sein de la molécule d'Hyd²⁺.

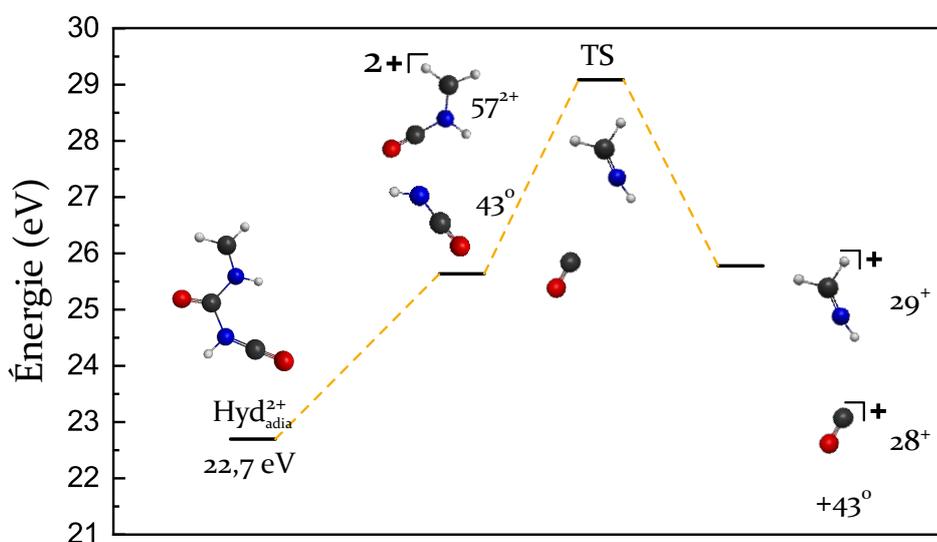
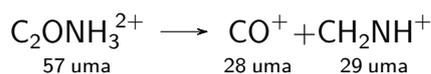


Figure 10.7 | Chemin de fragmentation de l'Hyd²⁺ menant au fragment 57²⁺ puis à la corrélation 29⁺/28⁺. Les énergies sont référencées par rapport à l'énergie de l'état fondamental de la molécule d'hydantoïne neutre.

liaison C⁽²⁾–N⁽³⁾, comme illustré sur la Figure 10.6. L'état fragmenté 57²⁺ + 43 se situe 25,6 eV au dessus de l'hydantoïne neutre, soit 2,9 eV au dessus de la géométrie relaxée de l'Hyd²⁺. Cette fragmentation est alors facilement atteignable grâce à l'énergie libérée lors du passage de la géométrie verticale à la géométrie adiabatique de l'Hyd²⁺ (Table 8.2). À partir de la géométrie stable de l'ion 57²⁺, l'ouverture de la liaison N⁽¹⁾–C⁽²⁾ avec séparation de charge peut mener à la formation des ions 28⁺ (C⁽²⁾O⁽²⁾⁺) et 29⁺ (C⁽⁵⁾N^{(1)H₃+}) :



Le chemin de fragmentation théorique de cette voie de fragmentation est présenté en Figure 10.7, en partant de l'ion moléculaire Hyd²⁺ dans sa géométrie relaxée. La fragmentation de l'ion 57²⁺ passe par un état de transition TS situé 3,5 eV au-dessus de la géométrie de l'ion 57²⁺. L'îlot de corrélation 28⁺/29⁺ correspondant est observable sur la carte relative à l'interaction avec l'ion O⁶⁺ (dans le coin en bas à gauche sur la Figure 10.4.b). L'absence de l'îlot 28⁺/29⁺ sur la carte relative à l'interaction avec

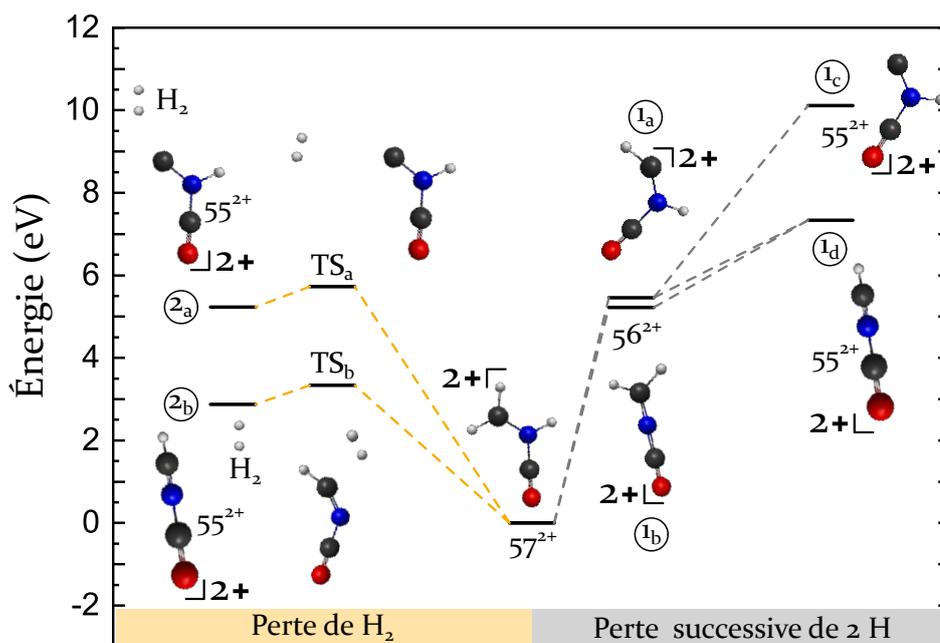


Figure 10.8 | Chemin de fragmentation de l' Hyd^{2+} menant au fragment 57^{2+} puis à la corrélation $29^+/28^+$. Les énergies sont référencées par rapport à l'énergie de l'état fondamental de l'ion 57^{2+} .

l'ion He^{2+} est attribuée à la faible quantité de données enregistrées.

Fragment 55^{2+} et émission d'hydrogène moléculaire Le dication 55^{2+} est identifié comme le fragment $\text{C}_2\text{ONH}^{2+}$ et associé à la perte de deux atomes d'hydrogène par le fragment 57^{2+} . Nous pouvons donc nous demander si les deux atomes d'hydrogène sont émis successivement ou sous la forme d'une molécule de dihydrogène. Plusieurs chemins de fragmentation sont possibles et ont été calculés (Figure 10.8). La partie droite de la Figure 10.8 correspond à la perte successive de deux atomes d'hydrogène :

- perte d'un hydrogène sur l'atome de carbone (état (1a)) puis perte du second atome d'hydrogène sur l'atome de carbone : l'état final (1c) se situe 10,1 eV au dessus de l'énergie de l'ion 57^{2+} ,
- perte d'un hydrogène sur l'atome de carbone (état (1a)) puis perte de l'hydrogène sur l'atome d'azote : l'état final (1d) se situe 7,3 eV au dessus de l'énergie de l'ion 57^{2+} . Cet état est également atteint lorsque la perte de l'hydrogène sur l'atome d'azote a lieu au cours de la première étape (état (1b)).

La partie gauche de la Figure 10.8 est dédiée à l'émission d'hydrogène moléculaire :

- émission d'une molécule de dihydrogène dont les deux atomes proviennent de l'atome de carbone : l'état final (2a) est atteint via l'état de transition TS_a situé 5,3 eV au dessus de l'énergie de l'ion 57^{2+} ,
- émission d'une molécule de dihydrogène dont un des atomes provient de l'atome

de carbone et l'autre de l'atome d'azote : l'état final (2b) est atteint via l'état de transition TS_b situé 3,3 eV au dessus de l'énergie de l'ion 57^{2+} .

Les deux voies de fragmentation correspondant à l'émission de la molécule de dihydrogène H_2 sont donc les plus basses en énergie. Le fragment 55^{2+} est alors plus probablement formé par l'émission d'hydrogène moléculaire que par l'émission successive de deux atomes d'hydrogène. L'énergie nécessaire à la perte d'un seul atome d'hydrogène, qui mène à la formation de l'ion 56^{2+} de rapport masse sur charge $m/q = 28$, est du même ordre de grandeur que celle nécessaire à l'émission de la molécule H_2 , et doit donc se produire avec la même probabilité. La perte d'un atome d'hydrogène à partir de l'ion 57^{2+} contribue donc au pic correspondant au rapport masse sur charge $m/q = 28$ sur les spectres de masse.

10.3 | Comparaison électrons/ions

Les électrons et les ions multichargés du vent solaire interagissent avec la molécule d'hydantoïne via des processus élémentaires différents : ionisation par émission d'électrons dans le continuum pour les électrons et majoritairement ionisation par capture pour les ions, ce qui influence la relaxation de la molécule.

Le rapport de branchement de l'hydantoïne non fragmentée est plus élevé dans le cas de l'interaction avec les ions ($\lambda_{Hyd^{1+}} = 23,0\%$ pour O^{6+} et $\lambda_{Hyd^{1+}} = 43,0\%$ pour He^{2+} , Table 10.1) que dans le cas de l'interaction avec les électrons d'énergie 100 eV du vent solaire ($\lambda_{Hyd^{1+}} = 7,7\%$, Table 9.1). L'hydantoïne résiste donc mieux à l'interaction avec les ions minoritaires qu'avec les électrons du vent solaire. Cette observation peut s'expliquer par le fait que lorsque l'ionisation par les ions multichargés se fait par capture à longue distance sur le projectile, le dépôt d'énergie dans la molécule, qui peut mener à sa fragmentation, est moindre que dans le cas des électrons.

En termes de fragments formés, les fragmentations majoritaires du cation d'hydantoïne (28^+ , 29^+ , 43^+ , 44^+ , 56^+ , 57^+ et 72^+) sont communes aux ions et aux électrons. Les rapports de branchement varient néanmoins. Les mêmes voies de fragmentation sont donc accessibles avec des probabilités différentes compte tenu du mode d'ionisation différent.

En ce qui concerne la double ionisation de l'hydantoïne, le dication Hyd^{2+} a été observé, en faible quantité, lors de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions He^{2+} et O^{6+} , indiquant que l'hydantoïne doublement chargée est susceptible de survivre à l'interaction avec les ions du vent solaire. Par contre, l' Hyd^{2+} n'a pas été observée lors de l'interaction avec les électrons du vent solaire. Cette observation peut s'expliquer par les mêmes arguments que la survie de l'ion parent simplement chargé Hyd^{1+} : l'interaction avec les ions multichargés forme des ions plus stables possédant moins d'énergie interne.

Les fragmentations majoritaires avec séparation de charge du dication d'hydantoïne sont communes aux ions et aux électrons : $28^+/43^+$, $29^+/43^+$ et $44^+/56^+$. Il existe cependant une plus grande variété de corrélations A^+/B^+ dans le cas de l'interaction avec les ions que dans le cas de l'interaction avec les électrons, notamment dans la zone ($27^+ \rightarrow 29^+$)/($42^+ \rightarrow 44^+$) qui implique des transferts d'hydrogène au sein de la molécule.

La comparaison des deux modes d'ionisation pourrait être améliorée par la mesure des sections efficaces absolues des processus d'ionisation et de fragmentation observés.

Conclusion : Caractérisation de l'interaction de l'hydantoïne avec les ions minoritaires du vent solaire

L'interaction de l'hydantoïne avec deux des ions minoritaires du vent solaire (He^{2+} à 8 keV et O^{6+} à 30 keV) résulte en une survie relativement importante de la molécule sous forme de cation ($\lambda_{\text{Hyd}^{1+}} = 23,0\%$ pour O^{6+} et $\lambda_{\text{Hyd}^{1+}} = 43,0\%$ pour He^{2+}). Une faible quantité ($< 0,5\%$ de l'ensemble des ions détectés pour les deux projectiles) d'hydantoïne survit également sous forme de dication Hyd^{2+} . De part le processus d'ionisation qui se fait majoritairement par capture sur le projectile, les ions minoritaires du vent solaire sont moins efficaces pour fragmenter la molécule que les électrons de 100 eV.

La fragmentation retardée du cation d'hydantoïne en $72^+ + 28$ est attribuée à un état excité métastable du cation d'hydantoïne Hyd^{1+} dont le temps de vie a été mesuré à $\tau_{\text{He}^{2+}} = 1,49 \pm 0,06 \mu\text{s}$ et $\tau_{\text{O}^{6+}} = 2,30 \pm 0,13 \mu\text{s}$ dans le cas de l'interaction avec He^{2+} et O^{6+} respectivement. L'énergie interne de la molécule déduite de la mesure du temps de vie du cation est faible, en accord avec une ionisation par capture à grande distance.

Les ions 57^{2+} et 55^{2+} , issus de la fragmentation de l'ion parent doublement chargé Hyd^{2+} , sont observés dans les spectres 1STOP résultant de l'interaction avec He^{2+} et O^{6+} . Grâce au calcul des chemins théoriques de fragmentation, l'ion 55^{2+} est attribué à la perte d'une molécule de dihydrogène par l'ion 57^{2+} .

11 | Conclusion et perspectives

Sommaire

- 11.1 Bilan** 181
 - 11.1.1 Le dispositif expérimental SWEET 181
 - 11.1.2 Interaction du vent solaire avec l'hydantoine 182
- 11.2 Améliorations possibles** 184
- 11.3 Études complémentaires envisagées** 185
- 11.4 Développements expérimentaux envisagés** 187
 - 11.4.1 Spectroscopie ZEKE 187
 - 11.4.2 Spectrométrie TOF/VMI pour les électrons émis 188
 - 11.4.3 Production de molécule 188
 - 11.4.4 Nouvelle source de rayonnement 188

J'ai présenté dans ce manuscrit le montage expérimental SWEET (Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory), développé pour étudier la physico-chimie du vent solaire en interaction avec des molécules d'intérêt astrophysiques et la première caractérisation, à ce jour, de l'interaction du vent solaire avec la molécule d'hydantoine. Ce chapitre dresse un bilan de ces travaux ainsi que des perspectives d'expériences et de développements envisagés.

11.1 | Bilan

11.1.1 | Le dispositif expérimental SWEET

La première partie de ce manuscrit a présenté le nouveau dispositif expérimental SWEET mis en place durant cette thèse. L'objectif de ce projet, amorcé avant mon arrivée dans l'équipe I2M du LCAR, était de construire un dispositif compact permettant une description complète de la relaxation par fragmentation de molécules d'intérêt astrophysique et/ou biologique en interaction avec les composants majoritaires du vent solaire (électrons d'énergie proche de la centaine d'eV et protons d'énergie de l'ordre du

keV). La caractérisation du processus collisionnel passe par l'utilisation en coïncidence de deux types de spectrométrie :

- la spectrométrie de masse par temps de vol couplée à un détecteur sensible en position 2D qui permet d'accéder à la masse ainsi qu'au vecteur vitesse des ions issus de l'interaction,
- la spectrométrie d'électrons haute résolution qui permet de mesurer l'énergie perdue par les électrons incidents ainsi que l'énergie des électrons émis.

L'ensemble des mesures est accessible collision par collision ce qui permet, par exemple, de distinguer les collisions pour lesquelles exactement un ou deux ions sont détectés, de déterminer l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de chaque dissociation ou de connaître les directions d'émission relatives des fragments pour chaque dissociation. Les premiers tests, menés (i) sur l'ionisation et la fragmentation du CO_2 par impact d'électron et (ii) sur la perte d'énergie des électrons incidents dans l'hélium, ont permis de valider le bon fonctionnement du spectromètre de masse et du spectromètre d'électrons respectivement. Les premiers résultats, portant sur l'interaction électron/hydantoine, montrent que nous sommes capables, grâce à ce montage expérimental, de collecter des informations telles que la masse des fragments formés mais également le seuil énergétique d'apparition des voies de fragmentations du cation et du dication des molécules d'intérêt et l'énergie cinétique emportée par chaque fragment pour chaque dissociation. Les données recueillies nous informent sur le mécanisme de fragmentation et sa dynamique. L'approche théorique (ici réalisée au niveau DFT B3LYP/6-311++G(d,p)), qui apporte des informations complémentaires telles que la géométrie et l'énergie des états initiaux, intermédiaires et finaux de la réaction, a montré un bon accord avec les mesures.

11.1.2 | Interaction du vent solaire avec l'hydantoine

Le projet de cette thèse a consisté en la caractérisation de l'interaction de la molécule prébiotique d'hydantoine $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4$ avec le vent solaire. Dans cet objectif, nous avons étudié l'interaction de l'hydantoine avec des électrons simulant le vent solaire ($\mathcal{E} = 100$ eV) grâce au dispositif SWEET ainsi que l'interaction avec deux ions minoritaires du vent solaire : He^{2+} à 8 keV et O^{6+} à 30 keV, grâce au dispositif COLIMACON du GANIL.

L'une de nos premières questions était la résistance de la molécule d'hydantoine isolée à l'interaction avec le vent solaire, dans le cadre de son transport possible du milieu circumstellaire à la Terre, dans les éjectas gazeux d'une comète. Les expériences de collision avec les électrons du vent solaire ont montré que lorsque la molécule est simplement ionisée, elle résiste dans 7,7% des cas sous la forme d'un cation dont la géométrie calculée est très proche de celle de la forme neutre (Hyd^{1+} sur la Figure 11.1). Dans le cas des ions, la molécule sous forme de cation survit à l'interaction dans 43% des cas lors de la simple ionisation par He^{2+} et dans 23% des cas lors de la simple ionisation par O^{6+} . Il est donc possible, dans une proportion non négligeable, que la molécule d'hydantoine résiste à l'interaction sans modification importante de géométrie. Toutefois, il est à noter que l'interaction molécule/vent solaire est ici étudiée *via* des collisions uniques molécule/électron ou molécule/ion. Il est cependant tout à

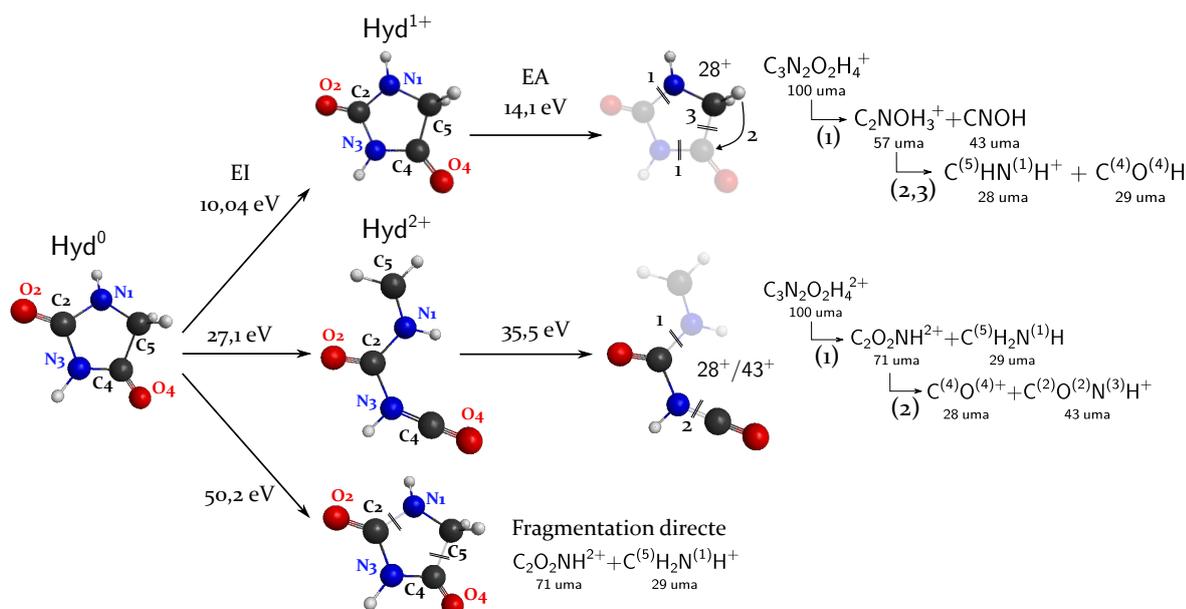


Figure 11.1 | Bilan de l'interaction de l'hydantoine avec le vent solaire : ionisation (EI est l'énergie d'ionisation, mesurée pour la première ionisation et calculée pour la seconde et troisième ionisation) et fragmentation majoritaire de chaque état de charge (EA est l'énergie d'apparition mesurée pour les voies de fragmentations).

fait envisageable que la molécule subisse plusieurs interactions successives, conduisant à son ionisation multiple. Comme nous l'avons observé, la molécule multichargée est plus fragile (voir la discussion dans le paragraphe suivant). Il est également possible qu'une recombinaison électronique conduise à la neutralisation des ions moléculaires formés.

L'interaction avec les particules chargées du vent solaire induisant une ionisation potentiellement multiple de la molécule, se pose alors la question de sa résistance en fonction de son état de charge. Sur les spectres de masse résultant de l'interaction de l'hydantoine avec les électrons du vent solaire, les cations multichargés non fragmentés de la molécule n'ont pas été détectés. Dans le cas de l'interaction avec les ions mineurs du vent solaire, le dication non fragmenté d'hydantoine résiste dans moins de 0,1% des cas. Aucune trace de la molécule triplement chargée non fragmentée n'a été détectée. La molécule d'hydantoine résiste donc peu à la charge, ce qui n'est pas surprenant pour cette molécule relativement petite. Les calculs de chimie quantique apportent un éclairage à cette observation. En effet, nous avons déterminé par le calcul que le cycle de l'hydantoine s'ouvre lorsqu'elle est doublement chargée (Hyd^{2+} sur la Figure 11.1), la rendant potentiellement plus réactive que la forme neutre ou cationique. De plus, les calculs sur la triple ionisation montrent une fragmentation directe en ions 29^+ et 71^{2+} , confirmant la faible résistance à la charge.

Concernant la fragmentation de la molécule, nous avons observé une diversité de fragments, communs, aux intensités près, à l'interaction avec les électrons et les ions. Dans les deux cas, le fragment majoritaire est l'ion de masse $m = 28$ u.m.a (CO^+ ou CNH_2^+), que ce soit pour la fragmentation du cation ou du dication (Figure 11.1). Cer-

taines fragmentations, telles que le fragment de masse $m = 27$ u.m.a ou la corrélation $44^+/56^+$, impliquent des transferts d'atomes d'hydrogène au sein de la molécule. Ces transferts ne sont pas dus au chauffage dans le four et sont donc induits par l'interaction avec les ions ou les électrons. Ces transferts d'hydrogène sont le signe d'une chimie induite par le vent solaire, différente de la fragmentation.

L'hydantoïne avait été choisie pour cette étude pour son intérêt astrophysique, ayant été détectée dans des échantillons de météorites, mais également pour son intérêt biologique, étant un précurseur possible de l'acide aminé glycine. Dans ce cadre, nous aurions espéré observer des fragments potentiellement impliqués dans la formation de la glycine, ce qui n'a pas été le cas. Cela n'implique pourtant pas que la formation de la glycine à partir de l'hydantoïne ne peut pas être causée par l'interaction avec le vent solaire. Il est possible que cette réaction nécessite un environnement aqueux tel que des grains de glace.

Dans le cadre astrophysique, la complémentarité entre l'étude expérimentale et théorique a montré que l'interaction des ions du vent solaire avec l'hydantoïne peut mener à la formation de la molécule de dihydrogène H_2 . Cette molécule est la plus abondante dans l'Univers et joue un rôle important dans la physico-chimie des environnements astrophysiques [HABART et al., 2005 ; HIGDON et al., 2006].

En complément de l'interaction spécifique des électrons de 100 eV avec l'hydantoïne, nous avons étudié l'interaction de l'hydantoïne avec les électrons au niveau du seuil d'ionisation et de fragmentation. Nous avons ainsi pu mesurer les barrières énergétiques pour les différentes voies de fragmentation du cation et du dication. Pour le cation, la première voie accessible, seulement 1,2 eV au dessus de l'énergie de première ionisation, mène à la formation d'un ion de masse $m = 72$ u.m.a. Le fragment complémentaire de masse $m = 28$ u.m.a a été identifié, au niveau du seuil, comme le fragment CO. Pour le dication, la fragmentation à deux corps en $44^+ + 56^+$, nécessitant un transfert d'hydrogène, est accessible dès la double ionisation de la molécule.

Dans le cadre de l'interaction électrons/hydantoïne, nous avons également proposé une estimation de la section efficace de fragmentation du cation d'hydantoïne en fonction de l'énergie des électrons incidents.

11.2 | Améliorations possibles

Lors de la mesure expérimentale des seuils énergétiques d'apparition des fragments, nous avons observé un unique seuil d'apparition pour chaque fragment alors que l'on pouvait s'attendre, compte tenu de la diversité des voies de fragmentation possibles, à l'ouverture successive de plusieurs voies de fragmentation. Il est possible qu'un unique mécanisme contribue à la formation de chaque fragment observé. Cependant, les spectres de masse semblent indiquer une ouverture de voie à une énergie supérieure à 20 eV efficace pour la formation du fragment de masse $m = 28$ u.m.a. Il est donc possible que les conditions d'acquisition choisies ne nous permettent pas d'observer les seuils successifs. Il pourrait donc être judicieux d'une part de réduire le pas en énergie et d'autre part d'augmenter la plage d'énergie balayée de façon à sonder d'éventuelles voies qui nécessitent plus d'énergie. Pour lisser les courbes et augmenter les chances d'observer des seuils supplémentaires, il sera également possible d'augmenter le temps d'acquisition pour chaque pas en énergie ou de moyennner les courbes sur plusieurs ba-

layages. Le balayage en énergie et l'enregistrement des données se fait maintenant de façon automatisée ce qui rend ce type de mesures moins fastidieuses.

Une autre amélioration possible, de façon à diminuer l'incertitude sur la mesure des seuils, consiste à diminuer la dispersion en énergie du canon à électron en utilisant un monochromateur. Un monochromateur de type cylindrique à 127° a été développé par l'équipe et est adaptable au canon à électrons. Ce dispositif a été testé au début de ma thèse puis abandonné car la perte de courant à basse énergie était trop élevée. Il peut être nécessaire de revoir la calibration des tensions du canon à électron pour tirer profit du monochromateur afin de diminuer l'incertitude sur l'énergie des électrons en sortie du canon.

En ce qui concerne le détecteur du TOF-MS/VMI, l'acquisition de MCP dont le profil des canaux est conique sur la face d'entrée (funnel type MCP, commercialisées par *Hamamatsu*[®]) est envisagée. Ces MCP possèdent un ratio surface ouverte sur surface totale de 90%, contre 60% pour les galettes utilisées actuellement. Nous pourrions alors nous affranchir de la grille placée en amont des MCP ce qui permettrait de simplifier le montage du détecteur et éventuellement d'améliorer la résolution spatiale du VMI.

11.3 | Études complémentaires envisagées

Le dispositif SWEET permettra de réaliser des études complémentaires afin d'approfondir le travail amorcé au cours de cette thèse sur la caractérisation de l'interaction du vent solaire avec la molécule d'hydantoïne.

L'interaction de l'hydantoïne avec les électrons pourra être mise à profit de façon à sonder les états excités de la molécule d'hydantoïne. Ce travail pourra bénéficier d'une collaboration avec les équipes du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) de l'IRSAMC afin de réaliser l'étude théorique des états excités de l'hydantoïne.

L'étude de l'interaction des ions du vent solaire avec l'hydantoïne présentée dans ce travail a porté sur deux ions minoritaires et a été réalisée sur le montage COLIMACON au GANIL. Le montage SWEET permettra d'étendre cette étude à l'interaction de l'hydantoïne avec les ions majoritaires c'est à dire les protons H^+ d'énergie proche de 2 keV. Cela peut amener à étudier l'influence de la charge de l'ion ($q = 1+$, $2+$ ou $6+$) sur la dynamique de relaxation de la molécule. Cependant, la ligne de transport du faisceau d'ions nécessite encore de l'optimisation (alignement mécanique et optimisation des tensions des divers éléments). Pour cela, il sera nécessaire d'exploiter les profilers mis en place très récemment sur la ligne.

Plus généralement, l'étude de l'interaction des molécules d'intérêt astrophysique et/ou biologique avec le vent solaire pourra être étendue à d'autres molécules telles que la glycine (dont l'interaction avec les ions a déjà été étudiée [MACLOT, 2014] mais pas spécifiquement avec les ions du vent solaire) ou des PAH.

À terme, le projet de l'équipe est de mesurer les sections efficaces absolues des processus d'ionisation et de fragmentation observés. Dans ce manuscrit, nous avons proposé une mesure approchée de la section efficace de fragmentation de l'hydantoïne par impact d'électrons. Notre estimation repose sur une approximation théorique de la section efficace totale d'ionisation de l'hydantoïne. Or, le modèle DM utilisé présente des limites :

- la population électronique dans les orbitales atomiques, et donc la section efficace calculée, dépend de la base utilisée pour le calcul [DEUTSCH et al., 2000],
- l'accord est satisfaisant avec les mesures expérimentales pour de petites molécules [MARGREITER et al., 1990] mais certains cas, tels que le C₆₀, ont montré un désaccord avec les données expérimentales [PROBST et al., 2001].

Afin d'obtenir une mesure plus fiable des sections efficaces absolues de fragmentation par impact d'électrons σ_{A^+} , deux possibilités sont offertes :

1. Mesurer l'ensemble des grandeurs impliquées dans la détermination de la section efficace (le nombre d'électrons projectiles N_e , la densité du jet de cibles ρ_{Hyd} , l'efficacité de transmission et de détection des appareils de mesure ϵ , les aspects géométriques des détecteurs L). Le nombre d'électrons projectiles est accessible par la mesure du courant I accumulé pendant le temps d'acquisition T_{acq} : $N_e = I \times T_{\text{acq}}$. Il est ainsi possible d'obtenir une mesure relative des sections efficaces, à une constante près :

$$\sigma_{A^+_{\text{rel}}} = \frac{N_{A^+}}{I \times T_{\text{acq}}} = \sigma_{A^+} \times L \rho_{\text{Hyd}} \epsilon \quad (11.1)$$

Les autres paramètres et notamment la densité de molécule cible, sont plus difficilement mesurables.

2. Pour s'affranchir de cette mesure, il est possible de normaliser par la section efficace connue d'un processus impliquant la molécule cible. Avec le montage expérimental précédent, l'équipe a pu mesurer la section efficace absolue doublement différentielle (en angle et en énergie) d'ionisation du pyrène par impact de protons de 100 keV [JI et al., 2020]. La normalisation a été effectuée en utilisant la section efficace de diffusion Rutherford à 90 ° ainsi que la section efficace d'émission d'électrons Auger et de photons par les couches K des atomes. Il est possible d'adapter cette méthode à la mesure de la section efficace de fragmentation de l'hydantoïne (ou d'autres molécules prébiotiques) par impact d'électrons. En effet, la section efficace σ_K d'émission d'électrons Auger par les couches K des atomes C, N et O suite à l'interaction avec des électrons d'énergie \mathcal{E} proche de 1 keV est connue [GLUPE et al., 1967]. La mesure :

- du nombre N_K d'électrons Auger émis lors de l'interaction de l'hydantoïne avec des électrons d'énergie $\mathcal{E} = 1$ keV (que notre canon est capable de produire) par un dispositif de tube de dérive couplé à un détecteur MCP, comme cela a été réalisé pour le pyrène,
- du courant d'électrons I pendant le temps d'acquisition T_{acq} ,

peut permettre de déterminer les sections efficaces absolues de fragmentation en fonction de l'énergie des électrons incidents :

$$\sigma_{A^+}(\mathcal{E}) = \frac{N_{A^+}(\mathcal{E})}{N_K(1 \text{ keV})} \frac{N_e(1 \text{ keV})}{N_e(\mathcal{E})} \sigma_{K_{\text{Hyd}}}(1 \text{ keV}) \quad (11.2)$$

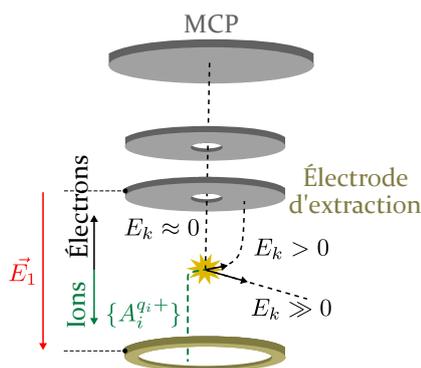


Figure 11.2 | Schématisation d'un montage pour la spectrométrie ZEKE, utilisant le champ d'extraction retardé du TOF-MS/VMI pour envoyer les électrons très peu énergétiques (émis au niveau du seuil d'ionisation) vers un détecteur situé au dessus de la zone de collision.

11.4 | Développements expérimentaux envisagés

Les développements expérimentaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'aboutir à un dispositif fonctionnel et complet grâce auquel nous avons obtenus des résultats nouveaux et prometteurs dans le cadre de l'interaction du vent solaire avec les molécules biologiques. Dans l'objectif d'accéder à des informations complémentaires et d'élargir le champ d'étude, il est tout à fait envisageable de compléter le dispositif par l'ajout (i) de nouveaux types de spectrométries (ZEKE (Zero kinetic energy) et/ou VMI pour les électrons), (ii) de sources permettant la production de molécules cibles différentes ou encore (iii) d'une source de photons UV.

11.4.1 | Spectrométrie ZEKE

À court terme, il est envisagé de mettre en place une spectroscopie de type ZEKE (Zero kinetic energy) pour les électrons émis sans énergie cinétique lors de l'ionisation de la molécule cible [MÜELLER-DETHLEFS et al., 1984, 1994]. L'objectif est la mesure précise des seuils d'ionisation de la molécule cible lors de l'interaction avec des électrons. En effet, lorsque l'énergie déposée par l'électron dans la molécule est exactement égale à l'énergie d'apparition d'un état ionisé ou dissociatif, un électron est émis dans le continuum sans énergie cinétique : il est donc immobile. Le principe de la détection de tels électrons est présenté en Figure 11.2. Lors de l'extraction des ions vers le détecteur du TOF-MS/VMI, les électrons sont extraits dans la direction opposée (vers le haut). L'idée est alors d'extraire suffisamment tard (champ \vec{E}_1) pour laisser les électrons énergétiques ($E_k \gg 0$) quitter la zone d'interaction et de placer un détecteur de type MCP (ou channeltron, car la sensibilité en position n'est pas requise) au dessus de la zone de collision. La surface vue par le détecteur doit être limitée par un système de diaphragmes afin que les électrons de faible énergie ($E_k > 0$) ne soient pas transmis au détecteur. Seuls les électrons de très faible énergie cinétique ($E_k \approx 0$) sont détectés. L'énergie maximale détectée (que l'on cherche à minimiser) dépend de la géométrie du spectromètre et du délai d'extraction.

11.4.2 | Spectrométrie TOF/VMI pour les électrons émis

À plus long terme, l'installation d'un spectromètre de type TOF/VMI pour les électrons est envisagée. Ce nouveau spectromètre permettrait de mesurer l'énergie des électrons émis ainsi que l'angle d'émission par rapport au faisceau incident.

La réalisation de l'ensemble de ces mesures (ions émis, électrons diffusés et électrons émis) en coïncidence pour chaque événement de collision serait idéale mais peut s'avérer complexe. L'ajout d'un nouvel appareil de mesure rendra le montage SWEET modulable afin de l'adapter aux expériences, en choisissant les spectrométries à réaliser en coïncidence. Ce projet se heurte néanmoins à des contraintes techniques (installation d'un tube de dérive pour les électrons, utilisation d'un champ magnétique pour contraindre la trajectoire des électrons) qui nécessitent d'une part des simulations pour dimensionner le dispositif et d'autre part l'aménagement voire le remplacement de la chambre de collision.

11.4.3 | Production de molécule

Afin d'accroître le contrôle de la production de molécule, il sera possible de mettre en place un nouveau type de source, telle qu'une source de type jet supersonique. L'avantage d'un tel jet est que les molécules sont froides, avec très peu d'énergie interne. L'état initial des molécules serait alors mieux maîtrisé et la résolution des mesures serait améliorée.

D'autre part, nous avons vu que les molécules sont susceptibles de changer de géométrie voire de fragmenter lors du chauffage dans le four, ce qui limite les espèces moléculaires accessibles. Une solution qui permettrait de dépasser cette limite et ainsi d'étendre l'étude à de plus grosses molécules serait l'ajout d'une source electrospray. Cependant, ce type de sources produit uniquement des cations moléculaires.

11.4.4 | Nouvelle source de rayonnement

Le dispositif SWEET permet actuellement de produire les composants majoritaires du vent solaire (électrons et protons). L'ajout d'une source de rayonnement UV permettrait d'étendre l'étude à l'ensemble des rayonnements ionisants émis par les étoiles. Les caractéristiques de cette source doivent être telles que (i) la plage d'énergie englobe les énergies d'ionisation et de fragmentation des molécules étudiées (de quelques eV à quelques dizaines d'eV) et (ii) le flux soit suffisant pour réaliser des collisions en régime pulsé.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ouvrent la voie, grâce au dispositif SWEET, à une meilleure compréhension de la physico-chimie des environnements astrophysiques en interaction avec le vent stellaire. Le point fort du dispositif consiste en la possibilité de mesurer simultanément plusieurs observables pour un processus d'ionisation/excitation/relaxation donné, avec en ligne de mire la mesure de la section efficace absolue de ces processus. Les données quantitatives obtenues pourront être confrontées aux observations ou aux modèles astrophysiques et ainsi contribuer à la compréhension des mécanismes complexes ayant lieu dans les environnements astrophysiques.

Bibliographie

- ABOUAF, R. et S. DÍAZ-TENDERO (2009). “Electron energy loss spectroscopy and anion formation in gas phase coronene”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.27, p. 5686–5694. DOI : 10.1039/B904614C.
- ALFVÉN, H. (1957). “On the theory of comet tails”. *Tellus* 9.1, p. 92–96. DOI : 10.3402/tellusa.v9i1.9064.
- ALTON, G. D. et D. N. SMITHE (1994). “Design studies for an advanced ECR ion source”. *Review of Scientific Instruments* 65.4, p. 775–787. DOI : 10.1063/1.1144954.
- ALTWEGG, K. et al. (2016). “Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko”. *Science Advances* 2.5. DOI : 10.1126/sciadv.1600285.
- ATKINS, P. et R. FRIEDMAN (2011). *Molecular quantum mechanics*. 5^e éd. Oxford.
- BACCHUS-MONTABONEL, M.-C. (2016). “Proton impact charge transfer on hydantoin – Prebiotic implications”. *Chemical Physics Letters* 664 (Supplement C), p. 173–177. DOI : 10.1016/j.cplett.2016.10.008.
- BAME, S. J. et al. (1968). “Solar wind ion composition”. *Physical Review Letters* 20.8, p. 393–395. DOI : 10.1103/PhysRevLett.20.393.
- BERNIGAUD, V. et al. (2009). “Ionisation and fragmentation of tetraphenyl iron (III) porphyrin chloride induced by slow multiply charged ion impact”. *The European Physical Journal D* 51.1, p. 125–130. DOI : 10.1140/epjd/e2008-00153-8.
- BERNIGAUD, V. (2009). “Étude de la fragmentation de molécules d'intérêt biologique isolées et nano-solvatées induite par collision avec des ions multichargés et des particules neutres”. Thèse de doct. Université de Caen.
- BOCHSLER, P. (1987). “Solar Wind Ion Composition”. *Physica Scripta* T18, p. 55–60. DOI : 10.1088/0031-8949/1987/T18/007.
- BOCKELÉE-MORVAN, D et al. (2004). “The composition of cometary volatiles”. *Comets II*.
- BOERSMA, C. et al. (2008). “The 5.25 and 5.7 μm astronomical polycyclic aromatic hydrocarbon emission features”. *The Astrophysical Journal* 690.2, p. 1208–1221. DOI : 10.1088/0004-637X/690/2/1208.
- BÁRÁNY, A. et al. (1985). “Absolute cross sections for multi-electron processes in low energy Ar^{q+}/Ar collisions : Comparison with theory”. *Nuclear Instruments and Me-*

- thods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 9.4, p. 397–399. DOI : 10.1016/0168-583X(85)90332-5.
- BURTON, A. S. et al. (2012). “Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites”. *Chemical Society Reviews* 41.16, p. 5459–5472. DOI : 10.1039/C2CS35109A.
- CAMI, J. et al. (2010). “Detection of C₆₀ and C₇₀ in a young planetary nebula”. *Science* 329.5996, p. 1180–1182. DOI : 10.1126/science.1192035.
- CAPRON, M. et al. (2012). “A multicoincidence study of fragmentation dynamics in collision of γ -aminobutyric acid with low-energy ions”. *Chemistry – A European Journal* 18.30, p. 9321–9332. DOI : 10.1002/chem.201103922.
- CHAMPEAUX, J.-P. et al. (2014). “Is the dissociation of coronene in stellar winds a source of molecular hydrogen ? application to the HD 44179 nebula”. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 441.2, p. 1479–1487. DOI : 10.1093/mnras/stu665.
- CHYBA, C. et C. SAGAN (1992). “Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules : an inventory for the origins of life”. *Nature* 355.6356, p. 125–132. DOI : 10.1038/355125a0.
- CICMAN, P. et al. (2003). “Electron impact ionization of CHF₂Cl : Unusual ordering of ionization energies for parent and fragment ions”. *The Journal of Chemical Physics* 119.22, p. 11704–11711. DOI : 10.1063/1.1622665.
- COMMEYRAS, A. et al. (2004). “Dynamic co-evolution of peptides and chemical energetics, a gateway to the emergence of homochirality and the catalytic activity of peptides”. *Origins of life and evolution of the biosphere* 34.1, p. 35–55. DOI : 10.1023/B:ORIG.0000009827.54856.59.
- COOPER, G. W. et J. R. CRONIN (1995). “Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite : Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59.5, p. 1003–1015. DOI : 10.1016/0016-7037(95)00018-6.
- COX, A. N. (2002). *Allen’s Astrophysical Quantities*. 4^e éd. AJP Press, Springer.
- DE MARCELLUS, P. et al. (2011). “Prebiotic significance of extraterrestrial ice photochemistry : detection of hydantoin in organic residues”. *Astrobiology* 11, p. 847–54. DOI : 10.1089/ast.2011.0677.
- DECA, J. et al. (2017). “Electron and ion dynamics of the solar wind interaction with a weakly outgassing comet”. *Physical Review Letters* 118.20. DOI : 10.1103/PhysRevLett.118.205101.
- DECONIHOUT, B. et al. (1996). “Improvement of the detection efficiency of channel plate electron multiplier for atom probe application”. *Applied Surface Science*. Proceedings of the 42nd International Field Emission Symposium 94-95, p. 422–427. DOI : 10.1016/0169-4332(95)00405-X.

- DELAUNAY, R. (2016). “Croissance moléculaire dans des agrégats d’hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions”. Thèse de doct. Normandie Université, France.
- DELAUNAY, R. et al. (2014). “Prompt and delayed fragmentation of bromouracil cations ionized by multiply charged ions”. *The European Physical Journal D* 68.6, p. 162. DOI : 10.1140/epjd/e2014-50073-y.
- DENIFL, S. et al. (2004). “Threshold electron impact ionization studies of uracil”. *International Journal of Mass Spectrometry* 238.1, p. 47–53. DOI : 10.1016/j.ijms.2004.07.010.
- DESCLAUX, J. P. (1973). “Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$ ”. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 12.4, p. 311–406. DOI : 10.1016/0092-640X(73)90020-X.
- DEUTSCH, H et T. D. MÄRK (1987). “Calculation of absolute electron impact ionization cross-section functions for single ionization of He, Ne, Ar, Kr, Xe, N and F”. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 79.3, R1–R8. DOI : 10.1016/0168-1176(87)83009-4.
- DEUTSCH, H. et al. (2000). “Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules”. *International Journal of Mass Spectrometry* 197.1, p. 37–69. DOI : 10.1016/S1387-3806(99)00257-2.
- DOUGHERTY, D. et al. (1976). “Photoelectron spectroscopy of carbonyls. Ureas, uracils, and thymine”. *Journal of the American Chemical Society* 98.13, p. 3815–3820. DOI : 10.1021/ja00429a013.
- ELAND, J. H. D. (1991). “Dynamics of fragmentation reactions from peak shapes in multiparticle coincidence experiments”. *Laser Chemistry* 11, p. 259–263. DOI : <https://doi.org/10.1155/LC.11.259>.
- FELDMAN, W. C. et al. (1975). “Solar wind electrons”. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 80.31, p. 4181–4196. DOI : 10.1029/JA080i031p04181.
- FIEGELE, T. et al. (2000). “Threshold electron impact ionization of carbon tetrafluoride, trifluoromethane, methane and propane”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 33.20, p. 4263–4283. DOI : 10.1088/0953-4075/33/20/306.
- FISK, L. A. et G. GLOECKLER (2014). “On whether or not Voyager 1 has crossed the heliopause”. *The Astrophysical Journal* 789.1, p. 41. DOI : 10.1088/0004-637X/789/1/41.
- FOLKMANN, F., R. MANN et H. F. BEYER (1983). “Excited states of few-electron recoil ions from ion impact on neon studied by X-ray and electron measurements”. en. *Physica Scripta* T3, p. 88–95. DOI : 10.1088/0031-8949/1983/T3/019.
- FUKUI, K. (1970). “Formulation of the reaction coordinate”. *The Journal of Physical Chemistry* 74.23, p. 4161–4163. DOI : 10.1021/j100717a029.
- FUKUI, K. (1981). “The path of chemical reactions - the IRC approach”. *Accounts of Chemical Research* 14.12, p. 363–368. DOI : 10.1021/ar00072a001.

- GALLEGOS, E. J. (2002). *Mass spectrometry and ionization energies of some condensed-ring aromatic and heterocyclic compounds*. URL : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100856a016> (visité le 03/06/2020).
- GAMMINO, S. et al. (2010). “Review on high current 2.45 GHz electron cyclotron resonance sources”. *Review of Scientific Instruments* 81.2, 02B313. DOI : 10.1063/1.3266145.
- GILBERT, R. et S. SMITH (1990). *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Oxford.
- GLOECKLER, G. et J. GEISS (2007). “The composition of the solar wind in polar coronal holes”. *Space Science Reviews* 130.1, p. 139–152. DOI : 10.1007/s11214-007-9189-z.
- GLUPE, G. et W. MEHLHORN (1967). “A new method for measuring electron impact ionization cross sections of inner shells”. *Physics Letters A* 25.3, p. 274–275. DOI : 10.1016/0375-9601(67)90901-2.
- GOESMANN, F. et al. (2015). “Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry”. *Science* 349.6247, aab0689. DOI : 10.1126/science.aab0689.
- GREENWOOD, J. B., A. CHUTJIAN et S. J. SMITH (2000). “Measurements of absolute, single charge-exchange cross sections of H⁺, He⁺ and He²⁺ with H₂O and CO₂”. *The Astrophysical Journal* 529.1, p. 605–609. DOI : 10.1086/308254.
- GREVESSE, N. et A. SAUVAL (1998). “standard solar composition”. *Space Science Reviews* 85.1, p. 161–174. DOI : 10.1023/A:1005161325181.
- GREVESSE, N., M. ASPLUND et A. J. SAUVAL (2007). “The solar chemical composition”. *Space Science Reviews* 130.1, p. 105–114. DOI : 10.1007/s11214-007-9173-7.
- GSTIR, B. et al. (2002). “Electron impact multiple ionization of neon, argon and xenon atoms close to threshold : appearance energies and Wannier exponents”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 35.13, p. 2993–3007. DOI : 10.1088/0953-4075/35/13/312.
- HABART, E. et al. (2005). “Molecular hydrogen”. *ISO Science Legacy*, p. 71–91. DOI : 10.1007/1-4020-3844-5_3.
- HARVEY, J. (2018). *Computational Chemistry*. Oxford.
- HIGDON, S. J. U. et al. (2006). “A Spitzer space telescope infrared spectrograph survey of warm molecular hydrogen in ultraluminous infrared galaxies”. *The Astrophysical Journal* 648.1, p. 323–339. DOI : 10.1086/505701.
- HINTEREGGER, H. E. (1965). “Absolute intensity measurements in the extreme ultraviolet spectrum of solar radiation”. *Space Science Reviews* 4.4, p. 461–497. DOI : 10.1007/BF00177091.
- HOCHLAF, M. et al. (1998). “Theoretical study of the electronic states of CO₂⁺⁺”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 31.10, p. 2163–2175. DOI : 10.1088/0953-4075/31/10/007.

- HOHENBERG, P. et W. KOHN (1964). “Inhomogeneous electron gas”. *Physical Review* 136.3, B864–B871. DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- ILDIZ, G. O., I. BOZ et O. UNSALAN (2012). “FTIR spectroscopic and quantum chemical studies on hydantoin”. *Optics and Spectroscopy* 112.5, p. 665–670. DOI : 10.1134/S0030400X12050062.
- INDRAJITH, S. et al. (2019). “Decomposition of iron pentacarbonyl induced by singly and multiply charged ions and implications for focused ion beam-induced deposition”. *The Journal of Physical Chemistry C*. DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b00289.
- IPOLYI, I. et al. (2006). “Electron impact ionization of alanine : Appearance energies of the ions”. *International Journal of Mass Spectrometry* 252.3, p. 228–233. DOI : 10.1016/j.ijms.2006.03.009.
- JAGUTZKI, O. et al. (1998). “Fast position and time-resolved read-out of micro-channelplates with the delay-line technique for single-particle and photon-detection”. *Imaging Spectrometry IV*. Imaging Spectrometry IV. T. 3438. International Society for Optics et Photonics, p. 322–333. DOI : 10.1117/12.328113.
- JI, M. et al. (2020). “Absolute measurements of the double differential electronic emission cross-sections of isolated Pyrene molecule ($C_{16}H_{10}$) in interaction with keV protons”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*. DOI : 10.1088/1361-6455/abaafc.
- JOBLIN, C. et al. (2008). “Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed. Evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust”. *Astronomy and Astrophysics* 490, p. 189–196. DOI : 10.1051/0004-6361:20079061.
- JOBLIN, C. et al. (2011). “Search for far-IR PAH bands with Herschel : modelling and observational approaches”. *European Astronomical Society Publications Series* 46, p. 123–130. DOI : 10.1051/eas/1146013.
- KAYANUMA, M. et al. (2017). “A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment”. *Chemical Physics Letters* 687 (Supplement C), p. 178–183. DOI : 10.1016/j.cpllett.2017.09.016.
- KING, S. J. et S. D. PRICE (2008). “Electron ionization of CO_2 ”. *International Journal of Mass Spectrometry* 272.2, p. 154–164. DOI : 10.1016/j.ijms.2008.02.008.
- KNUDSEN, W. C. et al. (2016). “Measurement of solar wind electron density and temperature in the shocked region of Venus and the density and temperature of photoelectrons within the ionosphere of Venus”. *Journal of Geophysical Research : Space Physics* 121.8, p. 7753–7770. DOI : 10.1002/2016JA022526.
- KOCISEK, J. et al. (2015). “N-Acetylglycine cation tautomerization enabled by the peptide bond”. *The Journal of Physical Chemistry A* 119.37, p. 9581–9589. DOI : 10.1021/acs.jpca.5b06009.
- KOHN, W. et L. J. SHAM (1965). “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Physical Review* 140.4, A1133–A1138. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.

- KORCHAGINA, K. (2016). “Etude par dynamique moléculaire des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d’agrégats moléculaires”. Thèse de doct. Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- KRAMIDA, A. et al. (2019). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1), [Online]. Available : <https://physics.nist.gov/asd> [2020, May 18]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- KURODA, H. (1964). “Ionization potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons”. *Nature* 201.4925, p. 1214–1215. DOI : 10.1038/2011214a0.
- LAMY, P. et al. (2017). “Coronal mass ejections and solar wind mass fluxes over the heliosphere during solar cycles 23 and 24 (1996–2014)”. *Journal of Geophysical Research : Space Physics* 122.1, p. 50–62. DOI : 10.1002/2016JA022970.
- LEGER, A. et J. L. PUGET (1984). “Identification of the ‘unidentified’ IR emission features of interstellar dust ?” *Astronomy and Astrophysics* 137, p. L5–L8.
- LEWARS, E. G. (2011). *Computational Chemistry*. 2^e éd. Springer.
- LIAS, S. G. (2018).
- LIEBMANN, G. (1949). “Measured properties of strong "unipotential" electron lenses”. *Proceedings of the Physical Society. Section B* 62.4, p. 213–228. DOI : 10.1088/0370-1301/62/4/301.
- LIFSCHITZ, C., E. D. BERGMANN et B. PULLMAN (1967). “The ionization potentials of biological purines and pyrimidines”. *Tetrahedron Letters* 8.46, p. 4583–4586. DOI : 10.1016/S0040-4039(01)89560-5.
- MACLOT, S. (2014). “Stabilité de systèmes complexes d’intérêt biologique sous rayonnements ionisants.” Thèse de doct. Université de Caen Basse-Normandie.
- MACLOT, S. et al. (2013). “Dynamics of glycine dications in the gas Phase : ultra-fast intramolecular hydrogen migration versus coulomb repulsion”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.22, p. 3903–3909. DOI : 10.1021/jz4020234.
- MAEDA, S. et al. (2015). “Intrinsic reaction coordinate : Calculation, bifurcation, and automated search”. *International Journal of Quantum Chemistry* 115.5, p. 258–269. DOI : 10.1002/qua.24757.
- MAGNUSON, W. G. (1963). “Variable-width pulse generation using avalanche transistors”. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 12.2, p. 56–64. DOI : 10.1109/TIM.1963.4313335.
- MARGREITER, D. et al. (1990). “Electron impact ionization cross sections of molecules : Part II. Theoretical determination of total (counting) ionization cross sections of molecules : a new approach”. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 100, p. 157–176. DOI : 10.1016/0168-1176(90)85074-C.
- MARGREITER, D., H. DEUTSCH et T. D. MÄRK (1994). “A semiclassical approach to the calculation of electron impact ionization cross-sections of atoms : from hydrogen to uranium”. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 139, p. 127–139. DOI : 10.1016/0168-1176(94)90024-8.

- MCCOMAS, D. J. et al. (1998). “Ulysses’ return to the slow solar wind”. *Geophysical Research Letters* 25.1, p. 1–4. DOI : 10.1029/97GL03444.
- MÜELLER-DETHLEFS, K., M. SANDER et E. W. SCHLAG (1984). “A novel method capable of resolving rotational ionic states by the detection of threshold photoelectrons with a resolution of 1.2 cm⁻¹”. *Zeitschrift für Naturforschung A* 39.11, p. 1089–1091. DOI : 10.1515/zna-1984-1112.
- MÜELLER-DETHLEFS, K., O. DOPFER et T. G. WRIGHT (1994). “ZEKE Spectroscopy of complexes and clusters”. *Chemical Reviews* 94.7, p. 1845–1871. DOI : 10.1021/cr00031a006.
- MICHELE DAWLEY, M. et al. (2014). “Electron ionization of the nucleobases adenine and hypoxanthine near the threshold : a combined experimental and theoretical study”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.45, p. 25039–25053. DOI : 10.1039/C4CP03452J.
- MONTGOMERY, M. D., S. J. BAME et A. J. HUNDHAUSEN (1968). “Solar wind electrons : Vela 4 measurements”. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 73.15, p. 4999–5003. DOI : 10.1029/JA073i015p04999.
- MORETTO-CAPELLE, P., D. BORDENAVE-MONTESQUIEU et A. BORDENAVE-MONTESQUIEU (2000). “Fragmentation of CO₂ into C⁺ + O⁺ + O, in collisions with protons”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 33.15, p. L539–L546. DOI : 10.1088/0953-4075/33/15/105.
- MORTON, D. C., Q. WU et G. W. DRAKE (2006). “Energy levels for the stable isotopes of atomic helium(₄He I and ₃He I)”. *Canadian Journal of Physics* 84.2, p. 83–105. DOI : 10.1139/p06-009.
- MOSTAFAVI, M. (2015). *Cinétique et dynamique des réactions chimiques*. EDP Science.
- MÄRK, T. D. et E. HILLE (1978). “Cross section for single and double ionization of carbon dioxide by electron impact from threshold up to 180 eV”. *The Journal of Chemical Physics* 69.6, p. 2492–2496. DOI : 10.1063/1.436935.
- MULLEN, P. D. et al. (2017). “Line ratios for solar wind charge exchange with comets”. *The Astrophysical Journal* 844.1, p. 7. DOI : 10.3847/1538-4357/aa7752.
- ORÓ, J. (1961). “Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive earth”. *Nature* 190.4774, p. 389–390. DOI : 10.1038/190389a0.
- ORIO, M. (2007). “Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre”. Thèse de doct. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- PATON, J. (1956). “The polar aurora”. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 82.354, p. 396–408. DOI : 10.1002/qj.49708235403.
- PEETERS, E. (2011). “Astronomical observations of the PAH emission bands”. JOBLIN, C. et A. G.G. M. TIELENS. *PAHs and the Universe*. T. 46. EAS Publications Series, p. 13–27. DOI : 10.1051/eas/1146002.
- PEETERS, E. et al. (2002). “The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs”. *Astronomy & Astrophysics* 390.3, p. 1089–1113. DOI : 10.1051/0004-6361:20020773.

- PEETERS, E. et al. (2017). “The PAH Emission Characteristics of the Reflection Nebula NGC 2023”. *The Astrophysical Journal* 836. DOI : 10.3847/1538-4357/836/2/198.
- PROBST, M et al. (2001). “Calculations of absolute electron-impact ionization cross sections for molecules of technological relevance using the DM formalism”. *International Journal of Mass Spectrometry* 206.1, p. 13–25. DOI : 10.1016/S1387-3806(00)00379-1.
- READ, F. H. (1969). “Calculated properties of electrostatic einzel lenses of three apertures”. *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 2.8, p. 679–684. DOI : 10.1088/0022-3735/2/8/320.
- REISENFELD, D. B. et al. (2007). “Elemental abundances of the bulk solar wind : analyses from Genesis and ACE”. *Space Science Reviews* 130.1, p. 79–86. DOI : 10.1007/s11214-007-9215-1.
- RENOUD, J. et al. (2020). “Interaction of hydantoin with solar wind minority ions : O^{6+} and He^{2+} ”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.10, p. 5785–5796. DOI : 10.1039/C9CP06230K.
- RENTENIER, A. (2004). “Fragmentation de la molécule C_{60} par impact d’ions légers étudiée en multicorrélation. Sections efficaces, spectroscopie d’électrons”. Thèse de doct. Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- ROSENBERG, M. J. F., O. BERNÉ et C. BOERSMA (2014). “Random mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbon spectra match interstellar infrared emission”. *Astronomy & Astrophysics* 566, p. L4. DOI : 10.1051/0004-6361/201423953.
- RUSSO, N., M. TOSCANO et A. GRAND (2000). “Theoretical determination of electron affinity and ionization potential of DNA and RNA bases”. *Journal of Computational Chemistry* 21.14, p. 1243–1250. DOI : 10.1002/1096-987X(20001115)21:14<1243::AID-JCC3>3.0.CO;2-M.
- SCHMIDT, M. W., M. S. GORDON et M. DUPUIS (1985). “The intrinsic reaction coordinate and the rotational barrier in silaethylene”. *Journal of the American Chemical Society* 107.9, p. 2585–2589. DOI : 10.1021/ja00295a002.
- SCHMIDT, M. W. et al. (1993). “General atomic and molecular electronic structure system”. *Journal of Computational Chemistry* 14.11, p. 1347–1363. DOI : 10.1002/jcc.540141112.
- SELLGREN, K. et al. (2011). “Confirmation of C_{60} in the Reflection Nebula NGC 7023”. *EAS Publications Series* 46, p. 209–214. DOI : 10.1051/eas/1146022.
- SHIMOYAMA, A. et R. OGASAWARA (2002). “Dipeptides and diketopiperazines in the Yamato-791198 and Murchison carbonaceous chondrites”. *Origins of life and evolution of the biosphere* 32.2, p. 165–179. DOI : 10.1023/A:1016015319112.
- SIMON, A. et al. (2018). “Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons at high energy : MD/DFTB simulations versus collision experiments”. *Theoretical Chemistry Accounts* 137.7, p. 106. DOI : 10.1007/s00214-018-2287-z.

- SNYDER, C. W. et M. NEUGEBAUER (1965). “Interplanetary solar-wind measurements by Mariner II”. *Proceedings of the Plasma Space Science Symposium*, p. 67–90. DOI : 10.1007/978-94-011-7542-5_7.
- STANO, M. et al. (2003). “Electron impact ionization of CH₄ : ionization energies and temperature effects”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 36.2, p. 261–271. DOI : 10.1088/0953-4075/36/2/307.
- STEIGER, R. von et al. (2000). “Composition of quasi-stationary solar wind flows from Ulysses/Solar Wind Ion Composition Spectrometer”. *Journal of Geophysical Research : Space Physics* 105 (A12), p. 27217–27238. DOI : 10.1029/1999JA000358.
- TAKETSUGU, T. et M. GORDON (1995). “Dynamic Reaction Coordinate Analysis : An Application to SiH₄ H⁻ → SiH₅⁻”. *Journal of Physical Chemistry* 99.21, p. 8462–8471. DOI : 10.1021/j100021a003.
- TAYLOR, T. et J. S. C. WILLS (1991). “A high-current low-emittance DC ECR proton source”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 309.1, p. 37–42. DOI : 10.1016/0168-9002(91)90090-D.
- THADDEUS, P. (2006). “The prebiotic molecules observed in the interstellar gas”. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences* 361.1474, p. 1681–1687. DOI : 10.1098/rstb.2006.1897.
- TIAN, C. et C. R. VIDAL (1998). “Single to quadruple ionization of CO₂ due to electron impact”. *Physical Review A* 58.5, p. 3783–3795. DOI : 10.1103/PhysRevA.58.3783.
- TIELENS, A. G. G. M. (2008). “Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules”. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46.1, p. 289–337. DOI : 10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.
- UNIVERSITÄT ZU KÖLN. *Molecules in Space*. URL : <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> (visité le 12/11/2020).
- VERNHET, D. et al. (1996). “Excitation in swift heavy ion-atom collisions”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 107.1, p. 71–78. DOI : 10.1016/0168-583X(95)00807-1.
- VERSTRAETE, L. et al. (1990). “Ionization cross-section measurements for two PAH molecules - Implications for the heating of diffuse interstellar gas”. *Astronomy and Astrophysics* 237, p. 436–444.
- VONDRÁK, T. et C. CAULETTI (1988). “Electronic structure of hydantoin studied by He I photoelectron spectroscopy and MNDO quantum—chemical calculations”. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* 44.3, p. 289–292. DOI : 10.1016/0584-8539(88)80019-9.
- WANNIER, G. H. (1953). “The threshold law for single ionization of atoms or ions by electrons”. *Physical Review* 90.5, p. 817–825. DOI : 10.1103/PhysRev.90.817.
- WENTHOLD, P. (1998). “A computational study of the electron affinity of silene”. *Chemical Physics Letters* 297.5, p. 445–450. DOI : 10.1016/S0009-2614(98)01171-3.

- WILEY, W. C. et I. H. MCLAREN (1955). “Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution”. *Review of Scientific Instruments* 26.12, p. 1150–1157. DOI : 10.1063/1.1715212.
- WOLFE, J. H. et al. (1966). “The compositional, anisotropic, and nonradial flow characteristics of the solar wind”. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 71.13, p. 3329–3335. DOI : 10.1029/JZ071i013p03329.
- YU, F.-L., C. H. SCHWALBE et D. J. WATKIN (2004). “Hydantoin and hydrogen-bonding patterns in hydantoin derivatives”. *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications* 60.10, o714–o717. DOI : 10.1107/S0108270104017706.
- ZAVILOPULO, A. N., O. B. SHPENIK et A. S. AGAFONOVA (2009). “Electron impact ionization of gas-phase guanine near the threshold”. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 42.2, p. 025101. DOI : 10.1088/0953-4075/42/2/025101.
- ZUMDAHL, S. et S. ZUMDAHL (2010). *Chemistry*. 8^e éd. Brooks Cole, p. 362.

Résumé

Cette thèse a pour objectif l'étude de l'interaction du vent solaire avec la molécule d'hydantoine $C_3N_2O_2H_4$, suspectée d'avoir joué un rôle dans l'apparition de la vie sur Terre. Cette molécule pré-biotique a été détectée dans les échantillons de plusieurs météorites et est donc potentiellement présente dans les éjectas gazeux des comètes, où elle interagit avec le vent solaire composé d'électrons et d'ions énergétiques. La physico-chimie de l'hydantoine en interaction avec des électrons de 100 eV qui sont l'un des composants majoritaires du vent solaire a été étudiée grâce au dispositif expérimental SWEET (Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory), développé au cours de cette thèse au LCAR (Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité) dans l'équipe Interaction Ions Matière. Ce dispositif à faisceaux croisés pulsés permet la réalisation de collisions uniques entre une molécule neutre isolée et un électron ou un ion mono-chargé. Plusieurs spectrométries peuvent être réalisées en coïncidence pour une même interaction : spectrométrie des électrons émis et diffusés ainsi que spectrométrie ionique par imagerie des vecteurs vitesses (VMI) et par temps de vol. Ces techniques permettent d'identifier les fragments ioniques éventuellement formés, de caractériser la dynamique de fragmentation, de mesurer le seuil énergétique d'apparition des voies de dissociation et de sonder les états excités de la molécule. Afin d'étendre les études réalisées sur SWEET aux interactions de l'hydantoine avec les composants minoritaires du vent solaire (He^{2+} à 8 keV et O^{6+} à 30 keV), une campagne de mesures au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen, France) sur le dispositif COLIMACON a également été réalisée. Les résultats expérimentaux ont été complétés par des calculs de chimie quantique (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) donnant accès aux énergies et géométries de la molécule et de ses fragments pour divers états charge, ainsi qu'aux barrières de potentiel associées aux voies de fragmentation. Parmi les résultats importants obtenus, l'interaction de l'hydantoine avec le vent solaire a montré une faible résistance de la molécule à la charge ($q > +3$) et une ouverture de son cycle dans le dication qui pourrait être intéressante pour sa contribution potentielle à la formation de molécules plus complexes intervenant dans le vivant. Les seuils d'apparition des fragmentations majoritaires du cation et du dication ont également été mesurés pour la première fois et des schémas de réaction théoriques, en accord avec les mesures, ont été proposés. Les résultats nouveaux obtenus pendant cette thèse avec le dispositif SWEET ouvrent la voie à des mesures quantitatives des mécanismes de relaxation observés (sections efficaces absolues) qui permettront une caractérisation fine et complète de cette interaction spécifique : hydantoine – vent solaire.

Abstract

This thesis presents the study of the interaction of solar wind components with the hydantoin molecule ($C_3N_2O_2H_4$), thought to have played a role in the appearance of life on Earth. This prebiotic molecule was detected in several meteorite samples and is thus potentially present in cometary outgassing, where it interacts with solar wind composed of electrons and energetic ions. The physico-chemistry of hydantoin in interaction with 100 eV electrons, which are one of the major components of solar wind, was studied with the new experimental apparatus SWEET (Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules - Experiment and Theory), which was set-up during this thesis in the LCAR (Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité), within the Ion Matter Interaction team. This is a crossed-beam apparatus which enables the investigation of unique collisions between one neutral isolated molecule and one electron or ion. The coincident use of several spectrometry techniques (spectrometry of emitted and scattered electrons and ionic spectrometry by velocity map imaging and time of flight) enables the identification of ionic produced fragments, the characterisation of the fragmentation dynamics, the measurement of the energetic threshold for dissociation pathways, and the probe of molecular excited states. The results obtained on SWEET were extended to the study of the interaction of hydantoin with multi-charged minority ions of solar wind (He^{2+} at 8 keV and O^{6+} at 30 keV), studied during a measurement campaign on the COLIMACON set-up at the GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen, France). Experimental results were completed by a quantum chemistry approach (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) to calculate the energy and geometry of the molecular systems as well as the dissociation potential barriers. As important results, the interaction between hydantoin and the solar wind components shows that the molecule easily fragments when multiply charged ($q > +3$) and the cycle opens when doubly charged, implying a high reactivity interesting within the framework of early Earth chemistry. The energetic thresholds for the major cation and dication fragmentations were measured and a theoretical reaction scheme was proposed, in accordance with the experimental measurements. The first results of the SWEET apparatus pave the way to quantitative measurements such as the absolute cross section of the observed relaxation processes, to complete the characterisation of the specific hydantoin - solar wind interaction.