



HAL
open science

Molécules organiques complexes sous irradiation : effets de la matrice et de la température

Prudence Ada Bibang

► **To cite this version:**

Prudence Ada Bibang. Molécules organiques complexes sous irradiation : effets de la matrice et de la température. Physique [physics]. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC235 . tel-03547006

HAL Id: tel-03547006

<https://theses.hal.science/tel-03547006v1>

Submitted on 28 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Molécules organiques complexes sous irradiation : effets de la matrice et de la température

**Présentée et soutenue par
PRUDENCE ADA BIBANG**

**Thèse soutenue le 13/12/2021
devant le jury composé de**

MME AURORE BACMANN	ASTRONOME, Université Grenoble Alpes	Rapporteur du jury
M. GRÉGOIRE DANGER	Maître de conférences HDR, Université Aix Marseille 1 Provence	Rapporteur du jury
MME ISABELLE MONNET	Directeur de recherche, ENSICAEN	Membre du jury
M. BRUNO MANIL	Professeur des universités, Université Paris 13 Paris-Nord	Président du jury
M. HERMANN ROTHARD	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. PHILIPPE BODUCH	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par HERMANN ROTHARD et PHILIPPE BODUCH, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Remerciements

"La créature la plus dangereuse sur cette terre est une femme qui sait réfléchir".

On y est, me voici à la fin des trois années de mon doctorat. Ces trois années à mon goût se sont un peu trop vite écoulées comme on le dit si bien les bons moments ne dure jamais, néanmoins je garde de très bons souvenirs de cette aventure que j'ai valablement mené au CIMAP. Passons maintenant à la partie la plus importante consacrée aux remerciements.

Je commencerai tout d'abord à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Bruno Manil pour l'avoir présidé, Aurore Bacmann et Grégoire Danger pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques ont contribué à l'amélioration du contenu de ma thèse.

J'ai eu le privilège d'avoir deux encadrants lors de cette thèse : Hermann Rothard en tant que directeur et Philippe Boduch en tant que co-directeur. Je les remercie chaleureusement d'avoir rempli leur rôle avec beaucoup de patience, de rigueur et d'humour. Ils ont su me faire profiter de leurs expériences et m'ont gratifié de précieux conseils. Notre première rencontre a eu lieu en 2017 lorsque j'effectuais mon stage de Master 1 sous l'encadrement de Basile Augé doctorant d'Hermann à l'époque. J'ai pu découvrir avec eux un grand intérêt pour la caractérisation des instruments dédiée à l'irradiation des glaces d'intérêt astrophysique, l'interaction des ions avec la matière, les glaces, l'astrochimie et l'astrophysique mais également le goût des expériences bien faites. C'est également dans ce même élan que j'ai décidé d'effectuer mon stage de Master 2 et par la suite de continuer en cycle doctoral sous leurs supervisions au CIMAP. Merci pour leurs disponibilités, leurs assistances et de nos différents échanges qui se sont toujours terminés par des répliques pleins d'humour comme "First in First", "let me think", "petite tortue", "oh pourquoi"....

Je remercie Amine Cassimi et Isabelle Monnet, directeurs successifs au CIMAP, qui ont été toujours bienveillants et à l'écoute envers l'ensemble de tout les doctorants.

Un grand Merci à Sarah pour son efficacité dans la gestion des démarches administratives au près de l'école doctorale et de la COMUE. Un grand Merci également à Marie pour sa disponibilité et son efficacité dans la gestion des différents problèmes rencontrés au cours de mon cursus doctoral.

Merci à l'équipe technique (Ciril) dont la patience a souvent été mise à rude épreuve lors des différents dysfonctionnements au niveaux de nos dispositifs expérimentaux. A Chaque fois ils ont toujours réussis à nous aider en un temps record. Merci donc à Jean Marc, Thierry, Toiammou, Francis et Claire.

J'adresse chaleureusement mes remerciements à l'ensemble de l'équipe MADIR toujours de bonne humeur et à l'écoute des uns envers les autres. Une mention très spéciale à Isabelle et Yvette qui ont su adapté leurs agendas afin de m'apporter assistance au cours des différentes visites médicales pour le suivie de ma grossesse en période de crise sanitaire. Merci pour leurs disponibilités et leurs encouragements pendant cette période assez spécial survenue au cours de ma thèse. C'est en grande partie grâce à elles que j'ai su combiné thèse et maternité. Merci également à Clara qui me disait de profiter de ces moments magiques et à Brigitte qui m'a toujours gâté de sa bonne humeur. Merci à Mamour et Florian pour leurs encouragements mais aussi de nos échanges en dehors de la recherche qui se sont toujours accompagnés d'éclats de rire à la cantine.

Merci également aux équipes AMA, SIMUL et ARIA avec lesquelles nous avons eu de nombreux échanges très enrichissants sur les différents thématiques de recherche. Merci à Alicja et Benoit pour nos différentes discussions qui ont éclairé d'avantage ma lanterne en ce qui concerne mon domaine de recherche.

Un grand merci à l'ensemble des doctorants du CIMAP, Nos fous rires et les bons moments passés ensemble vous me manquer. Je n'oublierai jamais ces instants magiques. Ils seront gravés à jamais dans mon esprit. Merci à Chiara qui m'a beaucoup soutenu et encouragé à défier certaines limites notamment dans le cadre des événements de vulgarisation de la Science. Merci à Tristan pour sa belle ambiance mais également pour toutes les blagues qu'il n'hésitait pas à faire pour apporter la bonne humeur dans notre bureau. A Hoda, Ons et Radia pour leurs différents encouragements. Courage pour la suite les filles.

Je terminerai par les remerciements plus personnels. A mes chers frères et sœurs pour leurs soutiens et attentions. Ils m'ont permis de réaliser que la famille est sacrée. Ils étaient toujours présents à mes côtés durant les moments difficiles mais aussi durant mes moments d'allégresse.

A mes parents Bibang Bi Nkogo Jean et Obone Allogo Marie-Christine épouse Bibang, mes mots ne seront jamais à la hauteur de l'amour l'affection et le soutien indéfectible que vous m'aviez témoignées tout au long de mes études. J'aimerais vous exprimer toute ma gratitude et reconnaissance. Cette dédicace serait pour moi, la meilleure façon de vous honorer et vous montrer à quel point vous avez été magnifiques.

Enfin c'est avec une joie immense et le cœur ému que je dédie ces travaux de thèse à mon fils Nkogo Bibang Kyala Élie "le petit bébé du CIMAP" qui a su faire de moi une merveilleuse maman pendant ma thèse en particulier lors de la rédaction de mon manuscrit de thèse. Aux âmes bien nées, la valeur n'attend point le nombre d'années.

Table des matières

1	Introduction	5
2	Molécules organiques complexes	6
2.1	Formation des molécules organiques complexes dans l'espace	6
2.2	Molécules aromatiques hétérocycliques : adénine, cytosine et pyridine . . .	8
2.3	Rayonnements dans l'espace	10
2.3.1	Rayonnements cosmiques d'origine galactique	10
2.3.2	Rayonnements d'origine solaire	12
2.3.3	Magnétosphère des planètes géantes	13
2.4	Interaction ion-matière	14
2.4.1	Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire	14
2.4.2	Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique	18
2.4.3	Logiciel SRIM	19
3	Techniques expérimentales	22
3.1	Spectroscopie d'absorption infrarouge	22
3.2	Grandes installations d'accélérateurs d'ions lourds	24
3.2.1	Le GANIL	24
3.2.2	Le GSI	28
3.2.3	ATOMKI	29
3.3	Présentation du dispositif CASIMIR	31
3.3.1	Chambre sous vide	31
3.3.2	Cryostat et porte-échantillon	32
3.3.3	Spectromètre infrarouge	33
3.3.4	Rampe de mélange de gaz	33
4	Radiorésistance des Molécules organiques complexes en phase solide : cas de la pyridine dans une matrice d'eau	35
4.1	Préparation et irradiation des échantillons	35
4.2	Analyse spectroscopique de la pyridine	36
4.3	Résultats des irradiations des glaces de pyridine pure à 12 K	39
4.4	Résultats des irradiations de la pyridine dans une matrice d'eau à diffé- rentes concentrations	45
4.4.1	Radiorésistance de la pyridine dans une matrice d'eau	45
4.4.2	Discussion	51
4.5	Radiorésistance de l'eau dans les glaces de mélanges d'eau et de pyridine .	58
4.6	Formation de nouvelles molécules au cours des irradiations de la pyridine pure et des mélanges de pyridine et d'eau à 12 K	62

5	Radiorésistance des molécules organiques complexes en fonction de la température : cas de l'adénine et de la cytosine	68
5.1	Radioresistance de la Cytosine en fonction de la température	68
5.1.1	Préparation et irradiation des échantillons	69
5.1.2	Résultats des irradiations de la Cytosine	71
5.2	Radiorésistance de l'adénine en fonction de la température	81
5.2.1	Préparation et irradiation des échantillons	81
5.2.2	Irradiations de l'adénine en fonction de la température	84
5.2.3	Formation des nouvelles molécules au cours des irradiations de l'adénine à différentes températures.	92
5.3	Discussion	93
6	Conclusion et Perspectives	98
6.1	Conclusion	98
6.2	Perspectives	99
7	Production Scientifique	100
8	ANNEXES	102
8.1	Ajustement de la densité de colonne associées aux bandes étudiées au cours des irradiations des glaces de pyridine pure avec les ions O^{6+} et les ions Zn^{26+}	102
8.1.1	Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV exemple des expériences réalisées en Novembre 2017	102
8.1.2	Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV réalisées en juillet 2019	105
8.2	Ajustement de la somme des aires de bandes étudiées en fonction de la fluence pour les irradiations des glaces de pyridine pure avec les ions O^{6+} et les ions Zn^{26+}	108
8.2.1	Irradiations de la glace de pyridine pure et des mélanges de pyridine et d'eau à différentes concentrations avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018	108
8.2.2	Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV réalisées en juillet 2019	111
8.3	Irradiations de la cytosine avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV	112
8.4	Irradiations de l'adénine en fonction de la température pour différents projectiles	113
8.4.1	Irradiations de l'adénine avec les ions Ca^{10+} d'énergie 230 MeV en fonction de la température	113
8.4.2	Irradiations de l'adénine avec les ions Ni^{24+} d'énergie 632 MeV en fonction de la température	119

1 Introduction

Les molécules organiques complexes (MOCs) font l'objet de nombreuses recherches du fait de leur omniprésence tant dans l'environnement terrestre que dans l'espace. Les MOCs peuvent être formées à partir de la radiolyse des glaces composées de molécules simples (H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 ,...). Lorsque ces molécules sont exposées aux rayonnements ionisants, elles peuvent être détruites. Il est donc important d'étudier la radiorésistance des molécules organiques complexes face aux rayonnements ionisants et en fonction de l'environnement (température, molécules environnantes,...). L'étude de la destruction permettra aussi d'apporter des perspectives pratiques dans l'hadronthérapie qui est une technique de lutte contre le cancer ayant pour but d'améliorer l'irradiation des cellules cancéreuses.

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des études sur l'irradiation de trois MOCs : la pyridine et deux nucléobases, cytosine et adénine. L'objectif de cette thèse est de caractériser les effets directs et indirects des faisceaux d'ions sur ces molécules en fonction de l'environnement et de la température. Cette thèse s'articule sur deux thématiques : la première consiste à caractériser les effets des faisceaux d'ions sur les glaces de pyridine pure et les glaces de mélanges de pyridine et d'eau en fonction de la concentration de la pyridine à 12 K. Les faisceaux d'ions du GANIL et le dispositif CASIMIR nous ont permis de simuler les conditions des environnements astrophysiques. L'évolution de la composition chimique des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau a été suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge. La seconde thématique porte sur l'étude de la radiorésistance des nucléobases adénine et cytosine en fonction de la température.

Le chapitre 2 porte sur le contexte des études effectuées sur les MOCs. Elle présente les exemples sur le processus de formation des molécules organiques complexes dans l'espace ainsi que les différents rayonnements cosmiques. Dans ce chapitre, les bases de l'interaction entre les ions rapides et les matériaux glacés sont également abordées. Le chapitre 3 présente les différents accélérateurs utilisés au cours de cette thèse dédiés à la recherche sur les ions, les principaux dispositifs expérimentaux ainsi que la technique d'analyse qui nous a permis d'obtenir des résultats au cours de ce travail de recherche. Le chapitre 4 présente les résultats obtenus sur les irradiations à 12 K des glaces de pyridine pure et des glaces de pyridine et d'eau à différentes concentrations. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la discussion sur les résultats obtenus sur la glace de pyridine pure et les mélanges de pyridine et d'eau en fonction de la concentration. Le chapitre 5 présente les résultats sur la radiorésistance de la cytosine et de l'adénine en fonction de la température. La dernière partie de ce chapitre porte sur la discussion des résultats obtenus sur ces deux nucléobases. Le chapitre 6 sera consacré à la conclusion et aux différentes perspectives envisagées sur les études des molécules organiques complexes.

2 Molécules organiques complexes

Les molécules organiques complexes (MOCs, COMs en anglais) se définissent comme étant des molécules constituées de 6 atomes au minimum avec au moins un atome de carbone. Ces molécules à l'origine de la vie, sont très étudiées en biologie du fait qu'elles participent à la composition et au métabolisme de tout organisme vivant. On retrouve ce type de molécule naturellement dans les organismes des êtres vivants, dans notre environnement terrestre ainsi que dans l'espace. Parmi ces molécules, figurent notamment les acides aminés, les protéines et les nucléobases. Ces dernières sont des molécules hétérocycliques aromatiques. De nombreuses MOCs ont été détectées dans l'espace notamment dans les comètes (acides aminés) [1] mais aussi sur terre à l'intérieur des météorites (nucléobases) [2]. Les dernières découvertes de molécules organiques dans l'espace effectuées récemment par la sonde Rosetta sur la comète 67P/Tchouryumov-Gerasimenko alias Tchouri ont permis de stimuler et d'élargir considérablement le champ de recherche sur les MOCs [3].

2.1 Formation des molécules organiques complexes dans l'espace

Il est important de mentionner que l'objectif de cette partie n'est pas de faire une revue exhaustive des différentes voies abiotiques de formation des biomolécules mais simplement de citer des exemples sur la formation des molécules hétérocycliques aromatiques. La formation des biomolécules par des processus abiotiques a été mise en évidence avec les expériences de Miller et Urey dans les années 1950 [4]. Ces expériences ont montré qu'il est possible de former des biomolécules telles que des acides aminés (glycine, α -alanine et β -alanine) et l'urée à partir d'un mélange de gaz tels que H_2O , NH_3 , CH_4 et H_2 exposé à une décharge électrique.

Les MOCs peuvent être synthétisées de plusieurs manières dans l'espace : à partir des réactions physico-chimiques des molécules simples qui sont présentes dans les grains de poussière interstellaire (formation à la surface par catalyse, en phase gazeuse,...) [5] mais aussi à partir des irradiations avec les ions, les électrons et les UV [6, 7]. La formation des MOCs peut donc résulter de l'interaction entre les rayonnements ionisants et les molécules simples (par exemple H_2O , CO , CO_2 , NH_3 et CH_4) présentes sous forme de glace à la surface des grains du milieu interstellaire. L'action des rayonnements ionisants va conduire à la fragmentation de ces molécules (effet direct) et entraîner la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres, vont initier des réactions chimiques (effet indirect) qui vont notamment mener à la synthèse de molécules plus complexes.

La matière organique est constamment transportée de l'espace à la terre par des micrométéorites [8, 9, 10] et peut ainsi avoir contribué à l'émergence de la vie. Par exemple, des nucléobases [2] ont été détectées dans des météorites carbonées sur Terre. Des travaux théoriques ont permis de montrer la possibilité de formation des molécules hétérocycliques aromatiques dans le contexte de l'émergence de la vie [11, 12, 13]. Au laboratoire, il est possible de simuler les conditions de l'espace, donc de synthétiser des

MOCs à partir de molécules simples. Des expériences ont été réalisées sur des mélanges de glaces contenant des molécules organiques simples comme CH_4 , NH_3 , CO ... L'irradiation de tels mélanges de glaces avec le rayonnement électromagnétique [6, 14, 15], les électrons [7, 16], les protons [17, 18] et les ions lourds [19, 20, 21] a mis en évidence la formation de molécules de plus grande complexité.

Des études sur la photochimie (UV) de ces glaces ont été effectuées [22] et les résultats obtenus avec les photons ont été comparés aux résultats des irradiations avec les électrons et les ions. Les résultats de l'irradiation des glaces sont très similaires pour les différents projectiles en terme de formation des nouvelles molécules organiques [22, 23, 24, 25]. Les glaces de mélanges à différentes concentrations de pyrimidine et d'eau ont été irradiés avec des photons UV [26, 27] à basse température. L'analyse des résidus a indiqué la présence de molécules organiques, notamment la 4(3H)-pyrimidone et l'uracile. Des glaces d'ammoniac, de mélange d'ammoniac et d'eau et de pyrimidine à différentes proportions ont également été exposées au rayonnement UV à basse température (15 K) [26]. Les résidus obtenus ont été analysés en utilisant la chromatographie liquide haute performance et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats ont révélés la présence de plusieurs molécules organiques telles que le précurseur 4(3H)-pyrimidone et la molécule de cytosine. D'autres biomolécules importantes comme la glycine, l'urée et la N-formylglycine ont aussi été observées.

Le formamide, un amide déjà détecté dans le milieu interstellaire, a été irradié en phase condensée à 273 K avec des ions en présence de météorites en poudre de type chondrite et fer pierreux [28]. A l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS), plusieurs composés organiques comprenant des molécules hétérocycliques, parmi lesquels l'adénine, la guanine, l'uracile et la cytosine ont été observés. D'autres biomolécules comme l'isocytosine, l'hypoxanthine, l'acide pyruvique, l'acide lactique et l'acide citrique ont également été détectées.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques. Ces molécules représentent un important réservoir de carbone pour le milieu interstellaire [29, 30, 31, 32]. Des expériences ont montré que les HAPs peuvent être formés à partir de la polymérisation de l'acétylène [29]. On les retrouve en très forte densité dans le milieu interstellaire avec un pourcentage d'environ $3 * 10^{-7}$ par rapport au nombre de noyaux d'hydrogène [30, 31, 32]. L'exposition aux différents rayonnements énergétiques des glaces de mélanges d'HAPs, d'eau (comme source d'oxygène) et d'ammoniac (comme source d'azote) pourrait correspondre à un scénario possible de la formation des molécules hétérocycliques. Ces molécules peuvent également être formées sur les lunes et les planètes. Par exemple, Titan a une atmosphère riche en carbone (CH_4) mais aussi en oxygène et en azote. L'action des vents solaires et des rayonnements cosmiques sur le CH_4 entraîne une production des MOCs avec un rendement élevé [33, 34]. Dans l'atmosphère de Titan, des ions moléculaires ($M > 100u$ où u représente l'unité

de masse atomique) ont été détectés par le spectromètre à plasma de la sonde spatiale Cassini (CAPS) [35, 36]. Un aérosol composé d'un mélange de N_2 , CH_4 et CO permet de simuler l'atmosphère de Titan [33]. En utilisant une décharge radiofréquence comme source d'énergie, un matériau solide sombre appelé Tholin a été produit. Ce matériau a été analysé et a permis de montrer la présence de plusieurs molécules organiques parmi lesquelles les nucléobases (adénine, cytosine, guanine, uracile et thymine) et plusieurs acides aminés.

2.2 Molécules aromatiques hétérocycliques : adénine, cytosine et pyridine

Les biomolécules sont des molécules naturellement présentes dans un organisme vivant et sont indispensables à son fonctionnement. On distingue plusieurs familles de biomolécules dont les plus importantes sont les acides nucléiques, les protéines, les acides aminés et les phosphates utilisés comme constituants structurels de plusieurs molécules importantes dans les cellules pour la production d'énergie. Les nucléobases sont une classe de molécules aromatiques hétérocycliques que l'on retrouve dans la composition des acides nucléiques : l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique). Ces acides nucléiques jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement des organismes vivants. L'ADN sert de support à l'information génétique qui « code » l'apparence et les caractéristiques d'un organisme. L'ARN, existant sous plusieurs formes (pré-messager, messenger, transfert, ribosomique, etc) a pour fonction principale de transférer l'information génétique entre les noyaux des cellules et les ribosomes où l'ARN est décodé et sert à la production de nombreuses protéines. Les acides nucléiques sont constitués d'assemblages de molécules, de plus petites tailles, appelées nucléotides. Les nucléotides qui constituent l'ADN et l'ARN sont des molécules complexes résultant de l'association d'un ou plusieurs groupe phosphates reliés à un sucre qui est lui-même relié à une nucléobase (figure 1 prise sur <https://biochemneverland.files.wordpress.com/2014/03/04-01-nucleotide-structure.jpg>).

Les nucléobases peuvent être divisées en deux groupes :

- Les purines formées par deux hétérocycles.
- Les pyrimidines constituées d'un seul hétérocycle.

L'ADN a quatre types de nucléobases : adénine ($C_5H_5N_5$), cytosine ($C_4H_4N_3O$), guanine ($C_5H_5N_5O$) et thymine ($C_5H_6N_2O_2$), alors que l'ARN a les mêmes nucléobases à l'exception de la thymine qui est remplacée par l'uracile ($C_4H_4N_2O_2$).

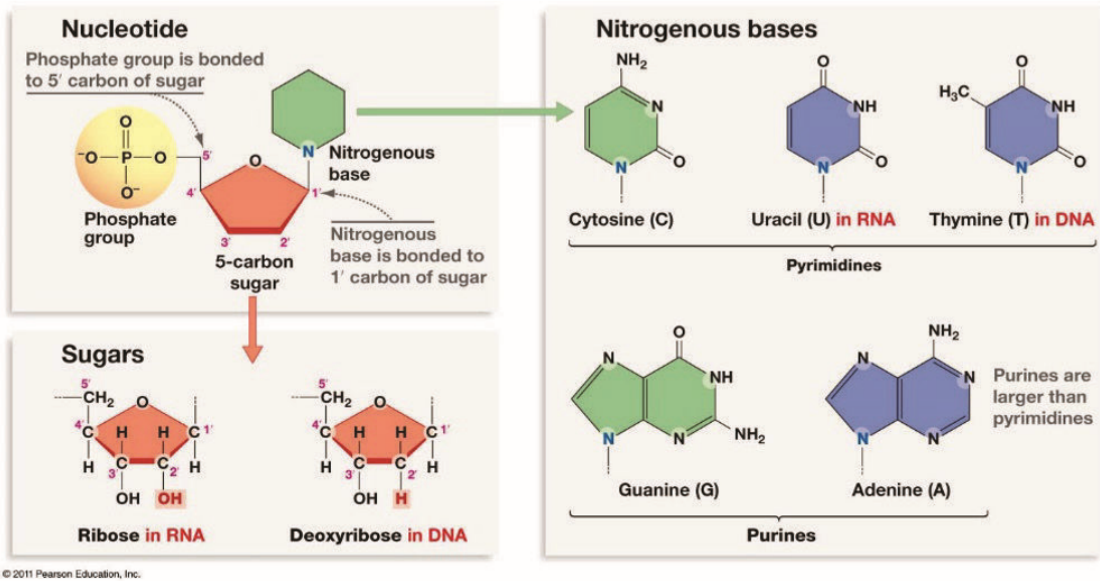


FIGURE 1 – Schéma des nucléotides et des nucléobases purines et pyrimidines présentes dans l'ADN et l'ARN.

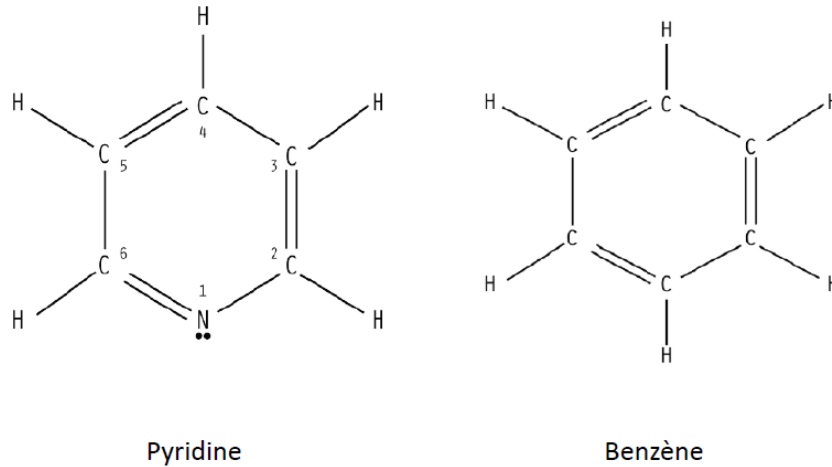


FIGURE 2 – formule de la Pyridine et du Benzène.

La pyridine de formule C_5H_5N est un composé hétérocyclique ayant une structure similaire à celle du benzène de formule C_6H_6 à la différence qu'un groupement C-H est remplacé par un atome d'azote (figure 2). La pyridine est considérée comme une importante coenzyme. Une coenzyme est une molécule permettant à des enzymes de catalyser une réaction. Les coenzymes sont des molécules organiques complexes et peuvent être classées en deux groupes : celles liées en permanence à une enzyme (prothétiques) et celles liées temporairement à l'enzyme (cosubstrats). Les enzymes sont également utilisées dans plusieurs réactions biochimiques. L'ATP (Adénosine triphosphate) est un nucléotide de la famille des purines servant à emmagasiner et à transporter de l'énergie. L'ATP est obtenue à partir d'une séquence de réactions chimiques (chaîne respiratoire) sous l'action d'une coenzyme le nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) présente dans toutes les cellules vivantes. Il est à noter que la molécule de NAD contient une molécule d'adénine et de pyridine dans sa structure.

2.3 Rayonnements dans l'espace

Dans l'espace, on retrouve une multitude de radiations formant un champ d'irradiation complexe que l'on peut répartir en deux groupes à savoir les radiations électromagnétiques (ou photoniques) et les radiations corpusculaires. Les radiations électromagnétiques regroupent les photons ultra-violet (UV), les rayons X, les rayons γ et les ondes radio. Les radiations corpusculaires quand à elles regroupent principalement les électrons (e^-) et les ions sur une large gamme d'énergie.

2.3.1 Rayonnements cosmiques d'origine galactique

Les rayonnements cosmiques galactiques (RCG) sont des particules de haute énergie provenant de l'extérieur du système solaire. Ils sont détectés et étudiés sur Terre en observant des cascades de particules créées par l'interaction des rayonnements cosmiques primaires avec l'atmosphère. Ils sont principalement composés de protons et d'hélium, mais également des éléments plus lourds avec une structure en $4N$ allant du carbone 12 au fer 56 (figure 3). Ces RCG sont produits lors de violentes explosions d'étoiles massives (supernovae) [37, 38, 39, 40]. Ces rayonnements ont des énergies pouvant atteindre 10^{20} eV et entrent dans le système solaire en traversant l'héliopause. Cette barrière ne peut dévier que les particules les moins énergétiques, tandis que les particules les plus énergétiques se propagent dans le système solaire.

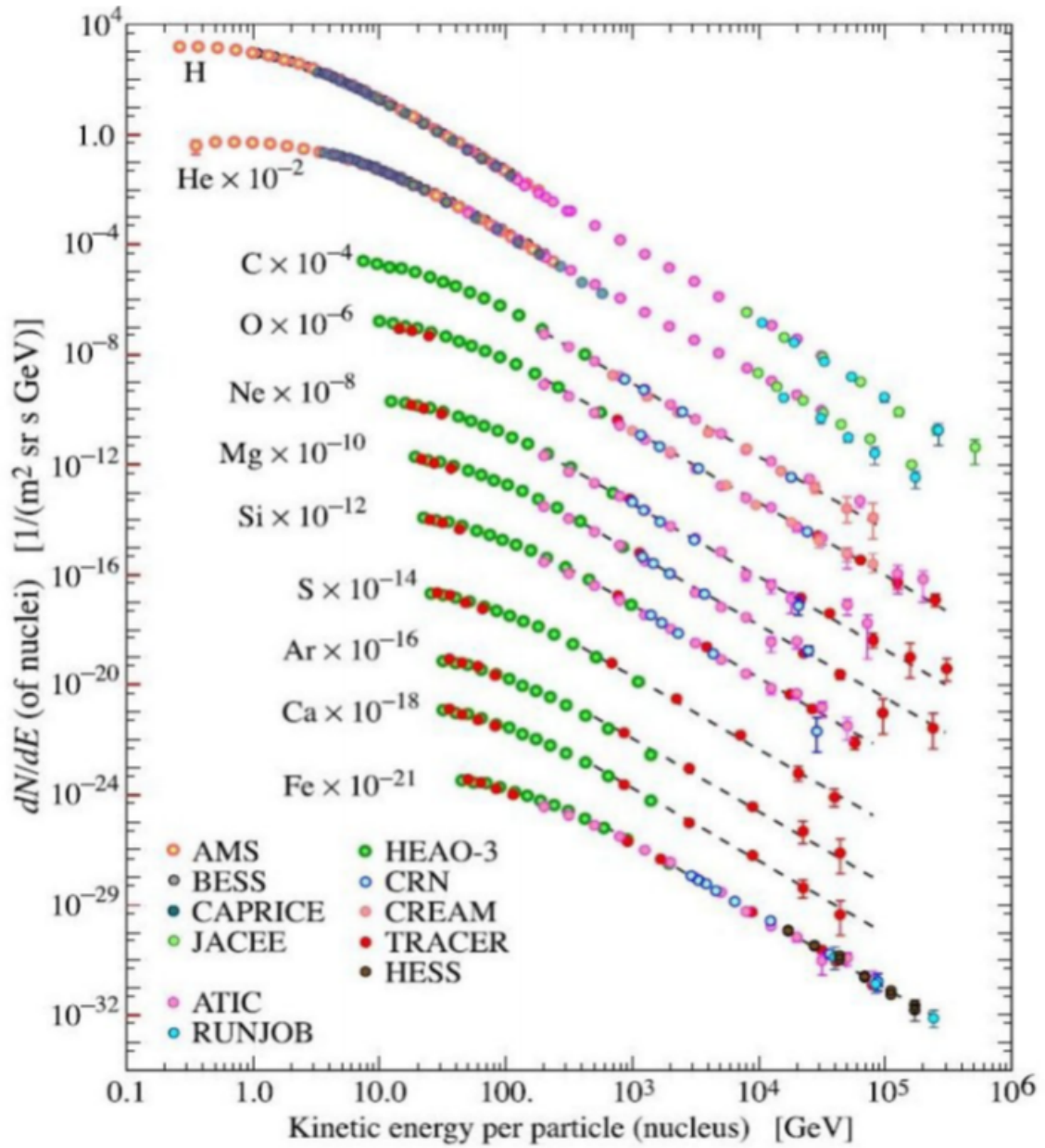


FIGURE 3 – Énergie du rayonnement cosmique pour des protons, des alphas et différents éléments lourds. Crédits : Juan A. Aguilar, Universidad de Granada.

Le tableau 1 présente les abondances relatives des dix ions les plus abondants qui composent les RCG relativement à l'hydrogène (avec $H = 1 \cdot 10^6$) dans le système solaire [40]. Ces rayonnements peuvent déposer de l'énergie et modifier les surfaces des objets du système solaire [37, 38, 39].

Element	Relative abundance GCRs	Relative solar wind
H	1.0×10^6	1.0×10^6
He	6.3×10^4	2.0×10^5
C	2.5×10^3	2.5×10^2
O	3.1×10^3	6.3×10^2
Mg	6.3×10^2	4.0×10^1
Si	6.3×10^2	4.0×10^1
Fe	6.3×10^2	3.2×10^1
S	8.0×10^1	1.6×10^1
Al	5.0×10^1	3.1×10^0
Ca	4.0×10^1	2.0×10^0

Tableau 1 : Abondance relative des dix éléments les plus abondants dans les RCG, leurs abondances dans le vent solaire sont également indiquées. Données adaptées de Drury, Ellison et Meyer [40].

2.3.2 Rayonnements d'origine solaire

Le vent solaire est un flux de particules énergétiques engendré par l'activité du soleil (figure 4). Il est composé essentiellement de protons et de noyaux d'hélium mais aussi d'oxygène et de fer [41]. Le vent solaire expose l'ensemble du système solaire à des particules dans une gamme d'énergie allant du keV au MeV. On recense plusieurs régimes de vitesse : le vent lent (400 km/s) issu de la couronne solaire et le vent rapide (800 km/s) provenant de la photosphère. Le vent solaire domine dans le cas des faibles distances héliocentriques et sa densité énergétique diminue lorsqu'on se rapproche de l'héliopause (limite de la portée du champ magnétique solaire) marquant le début du milieu interstellaire. Il existe également des événements plus énergétiques comme des éruptions solaires pouvant générer un flux de particules allant jusqu'au GeV ("proton flares").

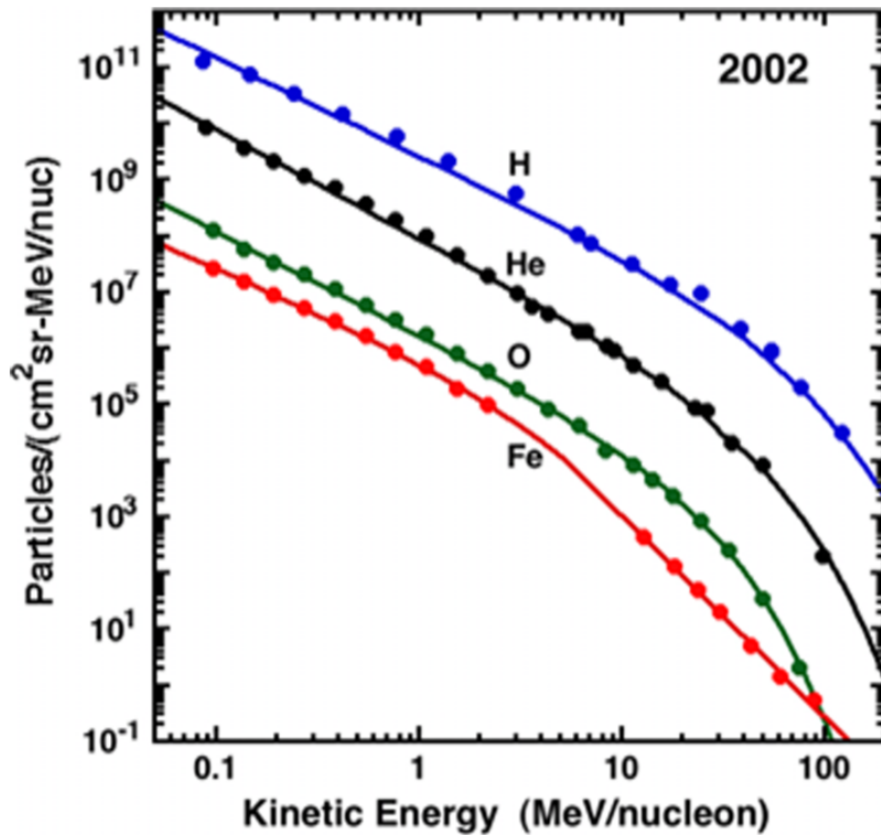


FIGURE 4 – Énergie des différents éléments du vent solaire, intégrée sur l'année 2002. Figure extraite de [41].

2.3.3 Magnétosphère des planètes géantes

Le système solaire a été formé il y a 4.6 milliards d'années à partir de l'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire. Il est constitué du soleil, de 8 planètes (gravitant autour de celui-ci) dont 4 planètes telluriques internes (Mercure, Venus, Terre et Mars), 4 planètes géantes externes (deux gazeuses : Jupiter et Saturne et deux planètes de glaces : Uranus et Neptune), des planètes naines (Pluton par exemple) ainsi que des milliards de petits corps (astéroïdes, comètes,...).

La magnétosphère correspond à la région entourant un objet céleste dans laquelle les phénomènes physiques sont dominés ou organisés par son champ magnétique. Jupiter possède la plus vaste magnétosphère planétaire avec la plus large structure continue du système solaire après l'héliosphère. Le champ magnétique de Jupiter est produit par des courants électriques circulant dans le noyau de la planète, qui est supposé être composé

d'hydrogène métallique. Jupiter possède 4 grandes lunes Io, Europe, Ganymède et Callisto. Sur Io, les éruptions volcaniques éjectent de grandes quantités de dioxyde de soufre dans l'espace, formant un grand tore de gaz autour du Jupiter. La magnétosphère piège les particules, produisant d'intenses ceintures de rayonnement semblable à la ceinture de Van Allen terrestre. L'interaction des particules énergétiques avec les surfaces des plus grandes lunes Joviennes de Jupiter affecte sensiblement leurs propriétés chimiques et physiques à leurs surfaces.

Il existe des installations qui délivrent des faisceaux d'ions sur une grande gamme d'énergie. Ces installations permettent de simuler en laboratoire l'effet des rayonnements cosmiques galactiques et des rayonnements d'origine solaire. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisés les ions provenant du GANIL (Caen en France), du GSI (Darmstadt en Allemagne) et d'ATOMKI (Debrecen en Hongrie) pour irradier nos échantillons de molécules organiques complexes. Ces différentes installations sont décrites dans la partie 3.2.

2.4 Interaction ion-matière

Quand un ion interagit avec la matière, il se produit un transfert d'énergie du projectile vers la matière. Ceci est du aux collisions du projectile avec les électrons et les noyaux des atomes cibles via l'interaction coulombienne. La perte d'énergie cinétique par unité de parcours du projectile dans la cible (donc déposée dans le matériau) $-dE/dx$ correspond au pouvoir d'arrêt de la cible pour le projectile. Le pouvoir d'arrêt total est la somme de deux contributions, une due aux collisions élastiques et l'autre aux collisions inélastiques. La première provient de l'interaction entre le projectile et le noyau cible et la seconde rend compte de l'interaction entre le projectile et les électrons de la cible. Ces deux pouvoirs d'arrêt sont donc appelés respectivement pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n) et électronique (S_e). Le pouvoir d'arrêt total s'écrit :

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} = S_e(E) + S_n(E) \quad (1)$$

Lorsqu'un ion pénètre dans un matériau avec une énergie donnée, il va ralentir progressivement en fonction de la profondeur de pénétration. Dans le cas où l'épaisseur du matériau est supérieure au parcours ("Range") de l'ion dans le matériau, l'ion va s'implanter dès que son énergie incidente aura été entièrement transférée et déposée dans le matériau. La distance parcourue à l'intérieur de la cible par l'ion peut être estimée par la formule suivante :

$$R = \int_{E_{incident}}^0 \frac{1}{S(E)} dE \quad (2)$$

2.4.1 Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire

Une collision élastique est une interaction coulombienne entre une particule incidente (dans notre cas un ion) et le noyau de la cible. Elle est dominante pour les ions de

basse énergie. Ce processus peut être décrit par un potentiel d'interaction $U(r)$ de type coulombien écranté qui dépend de la distance r séparant le noyau de l'ion et celui de la cible. L'ion va transmettre une partie de son énergie à l'atome cible entraînant ainsi le déplacement de l'atome cible et la déviation de l'ion projectile. L'énergie transmise à la cible peut s'écrire comme suite :

$$E'_2 = E_{transmise} = T(E, \theta(P)) = E_1 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} * \cos^2(\theta_2) \quad (3)$$

Où M_1 représente la masse de l'ion, M_2 la masse de l'atome cible et θ_2 l'angle de recul de la cible dans le repère du laboratoire.

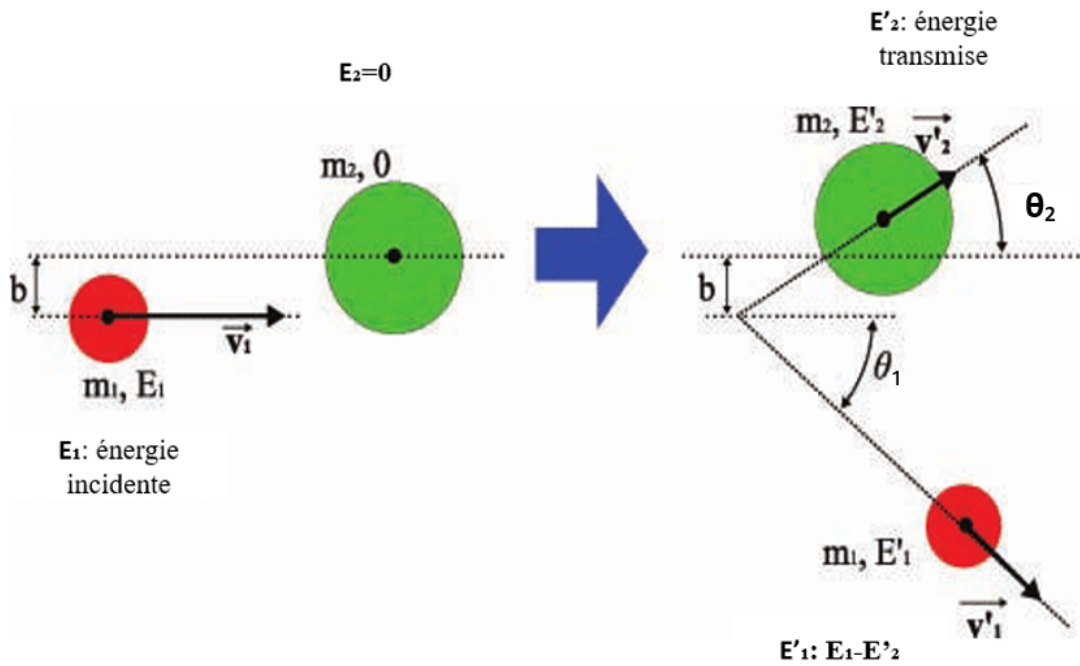


FIGURE 5 – Schéma représentant une collision élastique entre un ion de masse m_1 , de numéro atomique Z_1 , de vitesse v_1 , d'énergie cinétique incidente E_1 et de paramètre d'impact b et un atome-cible de masse m_2 , de numéro atomique Z_2 au repos dans le référentiel du laboratoire. θ_1 et θ_2 représentent respectivement l'angle de diffusion du projectile et l'angle de recul de la cible après la collision.

En tenant compte des multiples chocs élastiques entre le projectile et la cible, il est possible d'exprimer le pouvoir d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie du projectile. A cet effet, le pouvoir d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie du projectile peut être décrit avec la formule de Biersack [42] :

$$S_e(E) = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 4\pi a^2 N Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-c})} \quad (4)$$

Où Z_1 et Z_2 représentent respectivement le numéro atomique de l'ion et le numéro atomique de l'atome cible, e la charge élémentaire, N la densité du noyau dans la cible. a représente le rayon d'écrantage dont l'expression est :

$$a = \frac{0.8853a_0}{(Z_1^{0.66} + Z_2^{0.66})^{1/3}} \quad (5)$$

Avec a_0 représentant le rayon de l'atome d'hydrogène. c représente une constante valant approximativement $3/2$ et ε l'énergie réduite du projectile (sans dimension) qui a pour expression :

$$\varepsilon = \frac{aM_2}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} * E \quad (6)$$

Cette expression du pouvoir d'arrêt nucléaire permet de modéliser les résultats expérimentaux pour les ions de basse énergie dont l'énergie est de l'ordre du keV par nucléon. Dans ce régime de vitesse, il y a déplacement des atomes cibles. Le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n est maximal $\varepsilon = 0.2$. Pour $\varepsilon > 0.3$, lorsque les ions sont plus énergétiques, le pouvoir d'arrêt électronique n'est plus négligeable.

La figure 6 montre la perte d'énergie en fonction de l'énergie des projectiles. Sur cette figure, on peut observer la dépendance du pouvoir d'arrêt nucléaire S_n et du pouvoir d'arrêt électronique S_e . Les quatre différents régimes du pouvoir d'arrêt électronique sont indiqués. Il est à noter qu'à partir de l'énergie cinétique des projectiles, il est possible de déterminer quel processus de perte d'énergie est dominant.

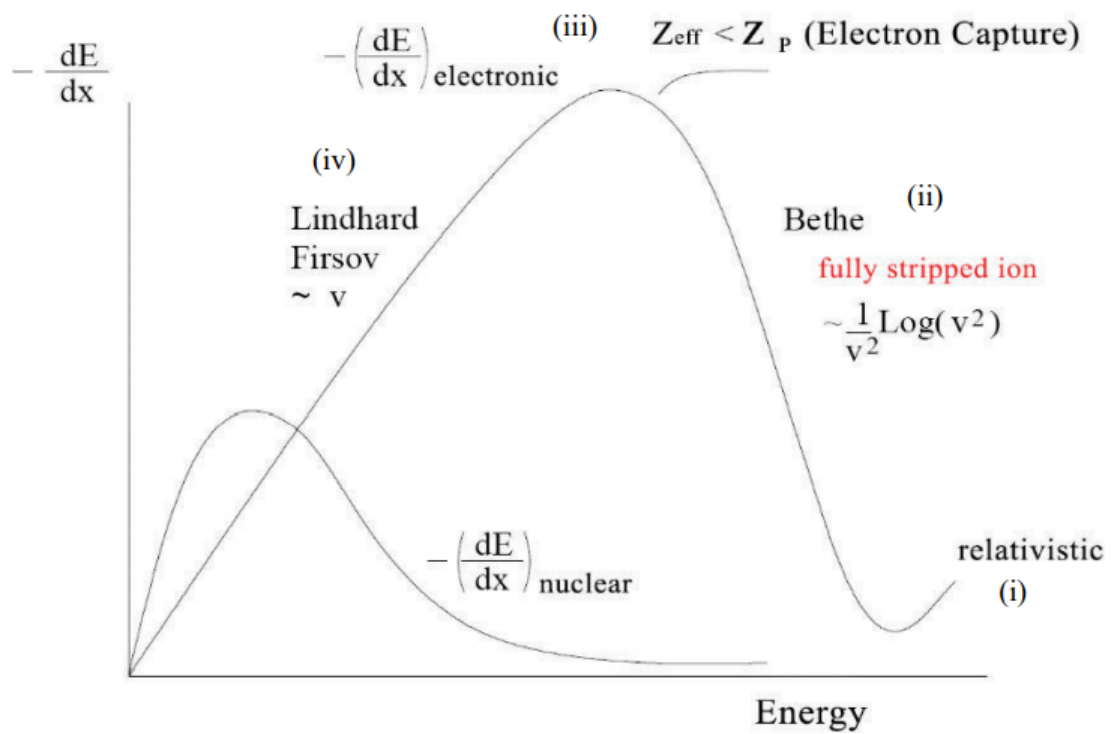


FIGURE 6 – Schéma présentant le pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des projectiles. A basse énergie, le pouvoir d'arrêt nucléaire est dominant.

2.4.2 Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique

Les collisions inélastiques résultent de l'interaction entre l'ion et les électrons des atomes cibles. Elles sont dominantes pour les ions de haute énergie. Les processus tels que l'ionisation, l'excitation et la capture électronique responsables de la perte d'énergie de l'ion dans la matière varient en fonction de la vitesse de l'ion. On distingue quatre domaines (figure 6) dépendant de la vitesse de l'ion par rapport à la vitesse des électrons actifs. Ces quatre domaines sont :

- Le régime des hautes vitesses $V_1 \gg Z_1^{2/3} v_0$ avec $v_0 = 2.2 * 10^6$ m.s⁻¹ représente la vitesse de Bohr (figure 6 (ii)) : l'ion incident perd la totalité de son cortège électronique et peut donc être décrite comme une charge ponctuelle $Z_1 e$. L'interaction est de type coulombienne. Le pouvoir d'arrêt électronique dans ce régime en fonction de l'énergie des ions projectiles peut être décrit par la formule de Bethe-Bloch [43] :

$$S_e = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} * N Z_2 \ln\left(\frac{2m_e V_1^2}{I}\right) \quad (7)$$

Où m_e est la masse de l'électron, V_1 est la vitesse de l'ion et I le potentiel d'ionisation de la cible.

Le pouvoir d'arrêt dans ce régime est proportionnel au carré de la charge de l'ion projectile Z_1^2 et diminue en fonction de la vitesse de ce dernier.

- Le régime des très hautes vitesses (figure 6 (i)). Dans ce régime, les ions sont relativistes ($V_1 > 0.1c$). Des termes correctifs sont apportés à la formule de Bethe-Bloch pour décrire le pouvoir d'arrêt électronique. Dans ce cas, l'expression du pouvoir d'arrêt électronique est :

$$S_e = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} * N Z_2 \ln\left(\frac{2m_e V_1^2}{I} - \beta^2 - c/Z_2\right) \quad (8)$$

Où $\beta = V_1/c$. Le premier terme de l'équation est le même que celui de l'équation classique de Bethe-Boch. Les autres termes proviennent des corrections relativistes.

- Le régime des vitesses intermédiaires $V_1 \approx Z_1^{2/3} v_0$ (figure 6 (iii)). Dans ce régime de vitesse, il y a compétition entre capture et ionisation électronique. L'ion va pouvoir capturer des électrons aux atomes de la cible. Durant la progression de l'ion dans le matériau, la charge diminue et l'ion projectile n'est plus complètement épluché. La charge du projectile doit être corrigée en introduisant la notion de charge effective (Z_{eff}) dans la formule de Bethe-Bloch. Une formule semi-empirique simple pour Z_{eff} (Spohr 1990) [44] est :

$$Z_{eff} = Z_1(1 - e^{-(V_1/v_0)^{2/3}}) \quad (9)$$

-
- Le régime des basses vitesses $V_1 \ll Z_1^{2/3} v_0$ (figure 6 (iv)). Le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse (V_1) du projectile dans ce régime de friction. Les électrons de la cible vont être mutualisés pour former une quasi-molécule avec le projectile. Lindhard (1963) [45] et Firsov (1959) [46] ont développé indépendamment des équations permettant de décrire les pertes d'énergie à ces vitesses. A titre d'exemple, nous rappelons la formule de Lindhard :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 8N Z_1^{1/6} \pi e^2 a_0 Z_1 Z_2 \frac{1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{V_1}{V_2'} \quad (10)$$

2.4.3 Logiciel SRIM

Parmi les codes numériques permettant de simuler la pénétration d'ions dans la matière, un des plus utilisés est le logiciel SRIM ("Stopping and Range of Ions in Matter"). SRIM [47] fournit des estimations du pouvoir d'arrêt électronique S_e , du pouvoir d'arrêt nucléaire S_n , de la profondeur de pénétration parcourus ("Range") et des déviations latérales et longitudinales. SRIM permet également de faire une simulation Monte Carlo des trajectoires des particules mais aussi de déterminer les profils d'implantation. Avec ce logiciel, il est possible de générer des paramètres pour tous les ions dans différents matériaux jusqu'à des énergies de 1 GeV par nucléon. Dans le cadre de nos expériences, nous avons donc utilisé notamment les ions O^{6+} (90 keV) et les ions Zn^{26+} (650 MeV) comme projectiles sur une glace de pyridine.

Le tableau 2 présente les résultats du calcul effectué par le logiciel SRIM pour une glace de pyridine pure dans le cas des ions O^{6+} d'énergie (90 keV) et les ions Zn^{26+} (650 MeV). Il présente les différentes valeurs du pouvoir d'arrêt électronique (S_e), du pouvoir nucléaire (S_n) et les valeurs de profondeur de pénétration.

projectile	Énergie (MeV)	Pouvoir d'arrêt électronique S_e (10^3 keV/ μ m)	Pouvoir d'arrêt nucléaire S_n (keV/ μ m)	Profondeur de pénétration : Range (μ m)
O^{6+}	0.09	0.21	57.80	0.33
Zn^{26+}	650	3.32	2.17	152

Tableau 2 : Calcul effectué par le logiciel SRIM pour les ions oxygène et les ions Zinc dans une glace de pyridine pure.

La figure 7 montre l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie du projectile pour les ions oxygènes (O) dans une glace de pyridine pure. Proche de la surface, le pouvoir d'arrêt nucléaire est 4 fois plus faible que le pouvoir d'arrêt électronique. Lors de la progression de l'ion à l'intérieur de la cible, l'ion va ralentir et le rapport S_n/S_e augmente avec la profondeur de pénétration. Dans le cas de nos expériences, les échantillons ont une épaisseur de l'ordre du micromètre. Le parcours ("Range") étant inférieur à l'épaisseur de l'échantillon, l'ion va donc s'implanter dans la cible. Dans ce cas il faudra compte des deux contributions du pouvoir d'arrêt (S_n et S_e).

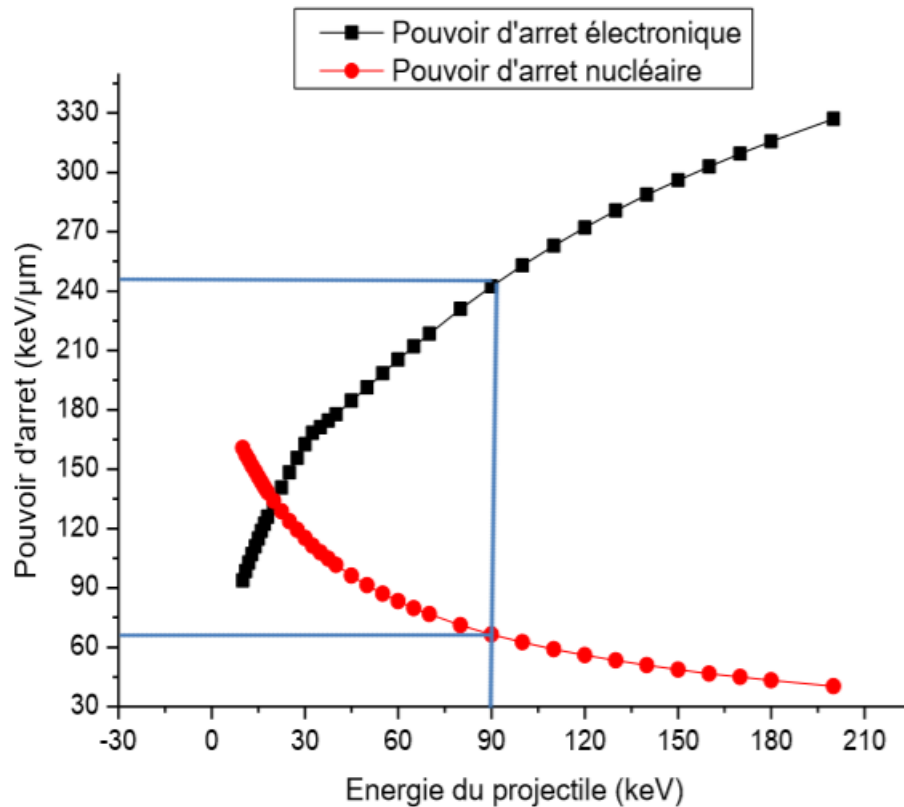


FIGURE 7 – Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans une glace de pyridine pure en fonction de l'énergie du projectile des ions oxygène (O) calculés avec SRIM [47].

La figure 8 montre l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie du projectile pour les ions Zn dans une glace de pyridine pure calculés par SRIM. Dans ce cas, la perte d'énergie δE dans l'échantillon est très faible par rapport à l'énergie initiale E_1 . L'énergie de l'ion sera donc considérer comme constante lors de la traversée. Pour les ions Zn^{26+} à une énergie de 650 MeV, Le pouvoir d'arrêt électronique S_e est très grand devant le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n . l'épaisseur de l'échantillon de l'ordre d'un micromètre est plus petit devant la profondeur de pénétration ("Range"), l'énergie du projectile reste constante durant la traversé de l'échantillon. Les ions vont finir leur parcours dans le substrat de ZnSe.

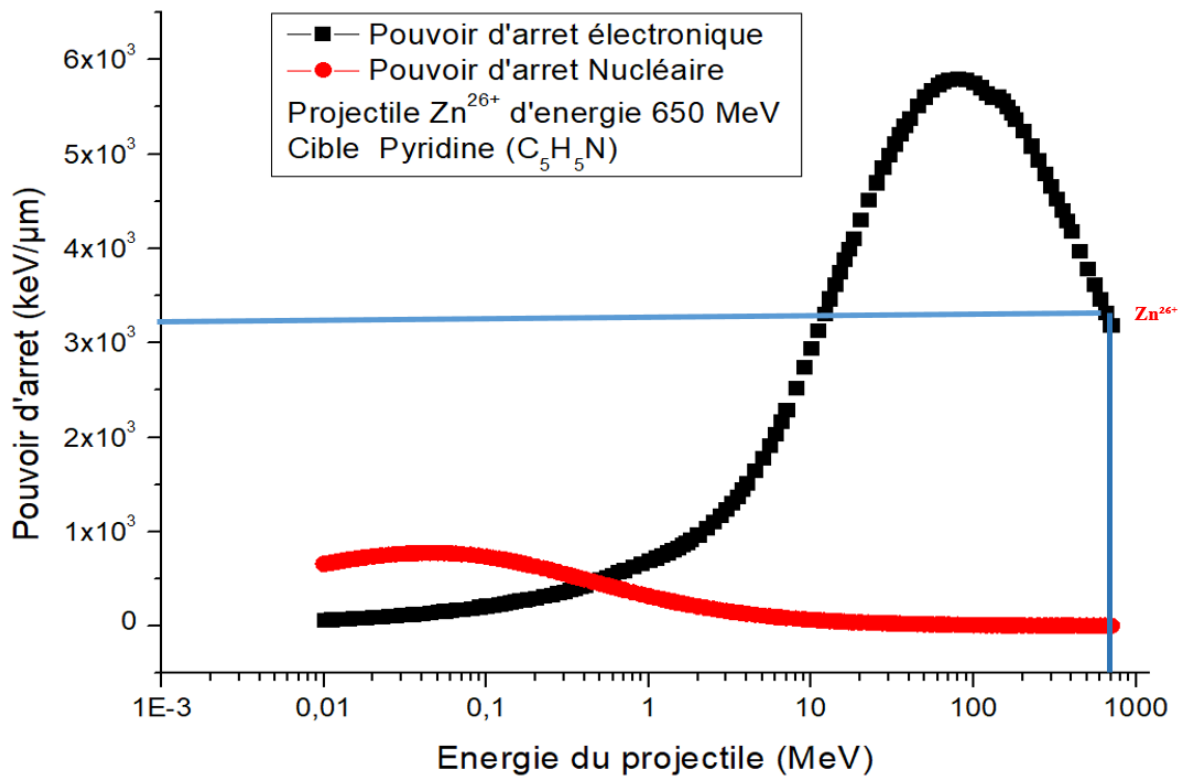


FIGURE 8 – Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans une glace de pyridine pure en fonction de l'énergie du projectile des ions zinc (Zn^{26+}) calculées avec SRIM [47].

3 Techniques expérimentales

3.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'une des techniques employées pour l'identification des composants d'un échantillon. Elle permet également de déterminer la densité de colonne associée à cet échantillon. Le domaine de l'infrarouge s'étend de 10 à 12500 cm^{-1} divisé en trois régions : le proche infrarouge (12500 – 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (4000 – 400 cm^{-1}) et l'infrarouge lointain (400 – 10 cm^{-1}) [48]. Nous avons utilisé le domaine du moyen infrarouge car dans ce domaine, on observe les différentes vibrations fondamentales des molécules étudiées dans cette thèse. Il est important de souligner que les composés hétérocycliques azotés ont aussi une forte absorption dans la gamme UV. De ce fait, la spectroscopie UV-Visible peut aussi être utilisée pour effectuer une étude similaire.

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'obtenir des informations sur la structure des échantillons. A titre d'exemple il ya une grande différence entre le spectre d'absorption infrarouge entre une glace d'eau amorphe et cristalline [49], entre une glace d'eau amorphe compacte et poreuse [10, 49, 50].

Dans le cas de la pyridine qui est une molécule hétérocyclique, il existe plusieurs types de liaisons que l'on peut identifier grâce à leur fréquence de vibration associée. Dans le cas de cette molécule, la plupart des bandes d'absorption sont observées dans l'infrarouge moyen (4000 – 400 cm^{-1}) [51].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est généré en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. La détection de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier F-TIR pour générer nos spectres. L'analyse d'un spectre infrarouge permet d'estimer la densité de colonne N de la molécule mère initialement présente dans l'échantillon à partir de l'aire des bandes d'absorption avant irradiation. Elle permet également d'identifier les molécules produites au cours de l'irradiation.

La transmission T est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau avant et après l'échantillon pour une fréquence donnée. En définissant $I_0(\nu)$ comme l'intensité du faisceau avant la traversée de l'échantillon et $I(\nu)$ comme l'intensité du faisceau après la traversée de l'échantillon, on a donc :

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (11)$$

D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité transmise a pour expression :

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)nl} \quad (12)$$

Où $\sigma(\nu)$ est la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), n la densité volumique de la molécule étudiée (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) et l l'épaisseur traversée (en cm). En exprimant la densité de colonne comme $N = nl$, on peut déterminer la profondeur optique qu'on obtient en appliquant le logarithme népérien à l'inverse de la transmission. On obtient donc :

$$\tau(\nu) = \sigma(\nu)N \quad (13)$$

En intégrant la relation 13, on obtient la densité de colonne N

$$N = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau(\nu) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) d\nu} \quad (14)$$

En définissant la A_{value} comme étant la section efficace d'absorption intégrée entre les fréquences ν_1 et ν_2 encadrant un mode de vibration (en $\text{cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$), la relation 14 en fonction de l'aire de la bande d'absorption devient :

$$N = \ln 10 \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu}{A_{value}} = 2.3 \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu}{A_{value}} \quad (15)$$

Avec $\ln 10$ approximativement égale à 2.3.

Nous avons exprimé la densité de colonne en fonction de la masse molaire M (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), de la masse volumique ρ (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), du nombre d'Avogadro N_A (molécules $\cdot \text{mol}^{-1}$) et de l'épaisseur e (en cm). Ce qui conduit à la formule suivante :

$$N = \frac{N_A * \rho * e}{M} \quad (16)$$

A partir de la relation 16, il est possible de déterminer l'épaisseur e :

$$e = \frac{N * M}{\rho * N_A} \quad (17)$$

Dans cette thèse, des échantillons de glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau ont été irradiés. Afin d'estimer la densité de colonne et l'épaisseur des différents échantillons, il est nécessaire de connaître les valeurs des A_{value} des molécules étudiées. Dans le cas de la pyridine, les valeurs de A_{value} des bandes de fréquences à 711 cm^{-1} ($2.4 * 10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$) et à 755 cm^{-1} ($8.3 * 10^{-19} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$) [51] ont été utilisées pour déterminer la densité de colonne de la pyridine. A partir de ces A_{value} , il est également possible de déterminer les A_{value} des autres bandes d'absorption de la pyridine.

Dans le domaine de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , la molécule d'eau possède quatre bandes de fréquence [49] :

- La bande de fréquence à 3250 cm^{-1} , dont la A_{value} a pour valeur $2 * 10^{-16} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$. Son mode de vibration correspond aux élongations symétriques et antisymétriques.

- La bande de fréquence à 2205 cm^{-1} (combinaison de mode).
 - La bande de fréquence à 1660 cm^{-1} , dont la A_{value} a pour valeur $1.2 * 10^{-17}\text{ cm.molécule}^{-1}$. Son mode de vibration correspond à la déformation.
 - La bande de fréquence de 760 cm^{-1} , dont la A_{value} a valeur $3.1*10^{-17}\text{ cm.molécule}^{-1}$. Son mode de vibration correspond à la libration.
- La figure 9 présente les différents modes de vibration de la molécule d'eau.

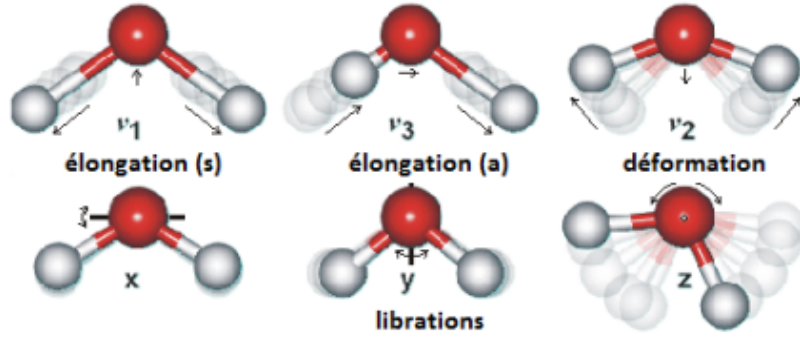


FIGURE 9 – Différents modes de vibration pour la molécule d'eau.

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'aire la bande à 3250 cm^{-1} et la A_{value} associée $2*10^{-16}\text{ cm.molécule}^{-1}$ pour déterminer la densité de colonne et l'épaisseur de l'eau dans les glaces de mélange.

3.2 Grandes installations d'accélérateurs d'ions lourds

3.2.1 Le GANIL

Le GANIL (*Grand Accélérateur National d'Ions Lourds*, figure 10), installé à Caen en Normandie, est un accélérateur d'ions lourds multichargés. L'expérimentation couvre des domaines de la science allant de la physique atomique et nucléaire aux développements pour l'hadronthérapie, la physique des matériaux et l'astrophysique. Le GANIL permet d'accélérer des ions allant du carbone à l'uranium. Cette installation unique en France, permet de couvrir une large gamme de dépôt d'énergie (électronique et nucléaire) avec les quatre lignes de faisceaux : ARIBE, IRRSUD, la SME et la HE.

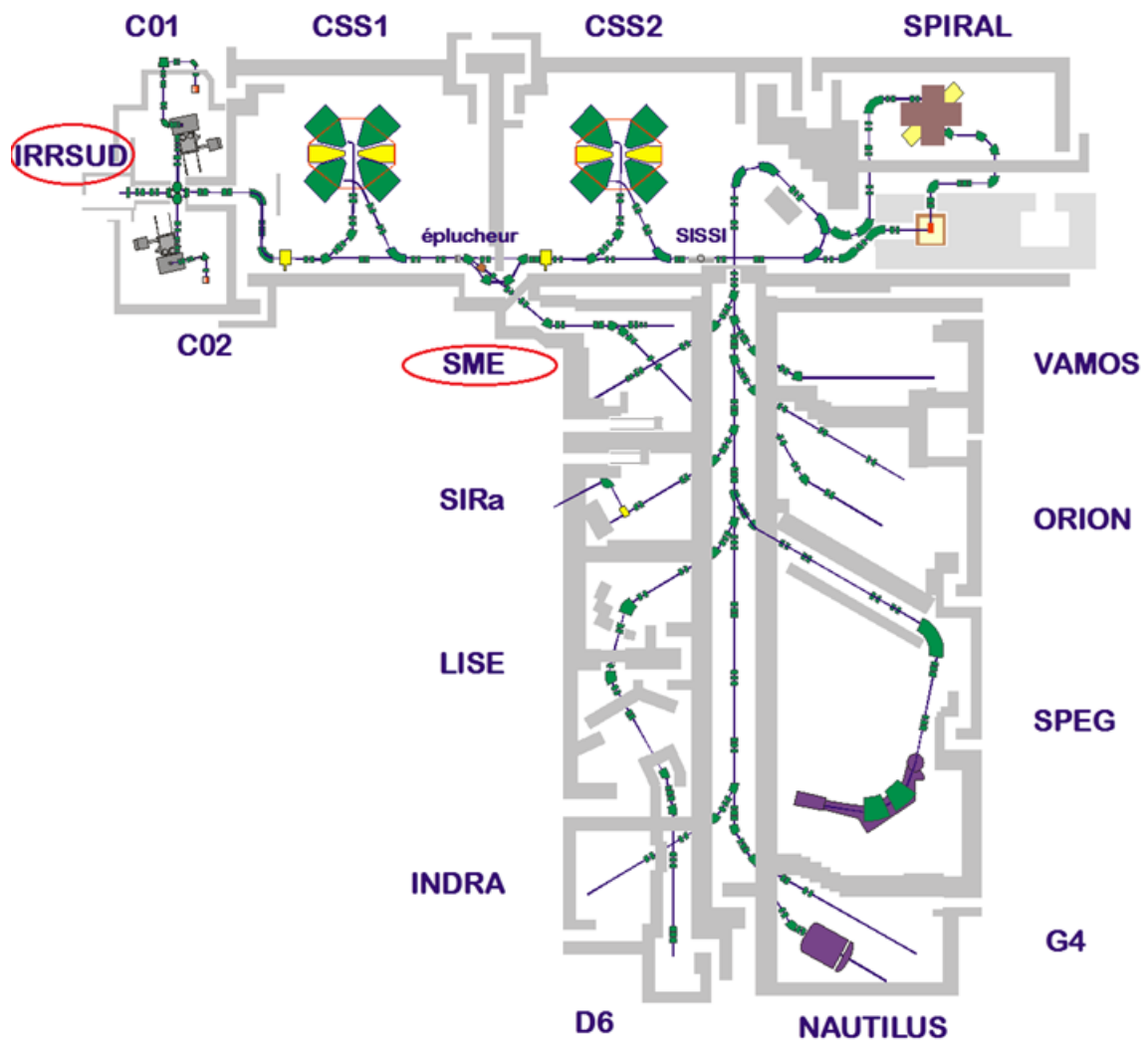


FIGURE 10 – Le GANIL.

La plateforme ARIBE (Accélérateur pour les Recherches avec les Ions de Basses Énergies, figure 11) délivre les faisceaux de basse énergie (inférieur à 0.01 MeV/nucléon). Elle est située à proximité de l'INB (Institut Nucléaire de Base). Cette plateforme délivre des faisceaux d'ions de l'ordre de quelques dizaines de keV. Une source ECR (Résonance Cyclotron Électronique) est utilisée pour générer des ions multichargés. Les ions produits ont pour énergie $E_c = qV$ où V représente le potentiel d'extraction de la source et q la charge du projectile. Après une sélection en charge et en masse, les ions sont dirigés vers les lignes de faisceaux visibles sur la figure 11 [52].

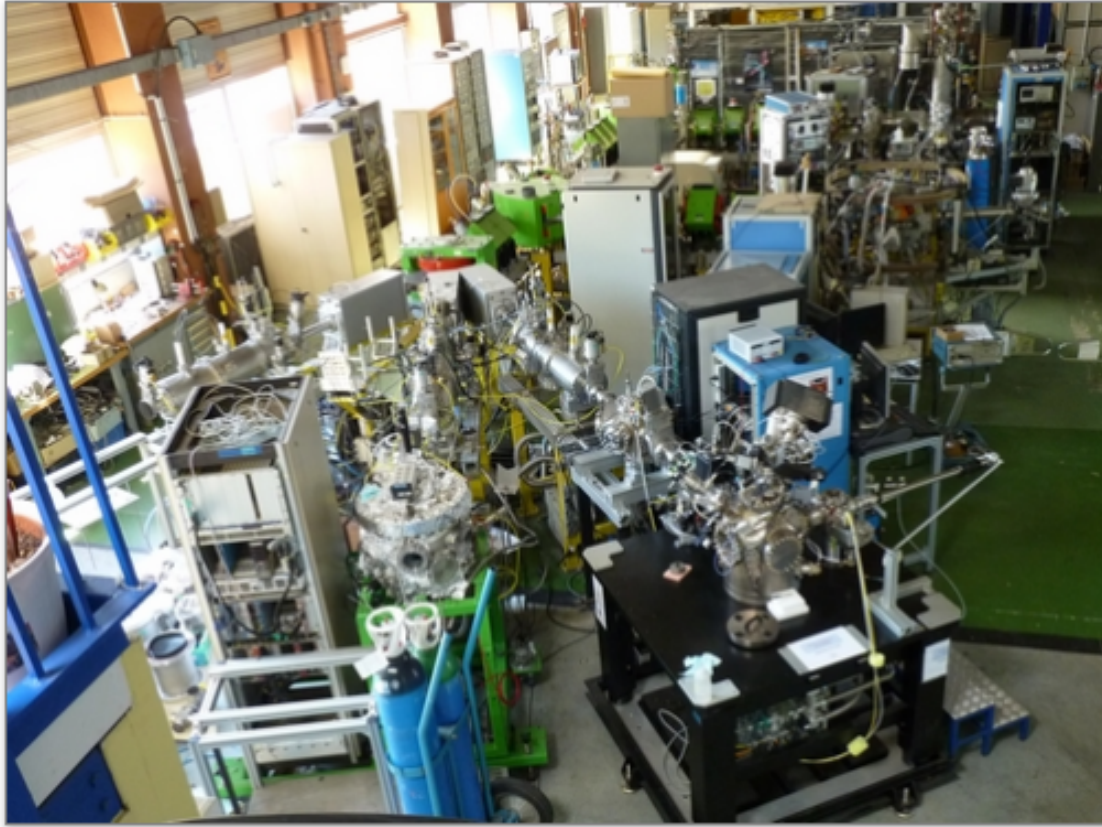


FIGURE 11 – Dispositif ARIBE avec les différentes lignes de faisceaux LHI.

Les lignes de faisceaux IRRSUD, SME et HE sont situées dans l'INB du GANIL. A l'intérieur de l'INB, les faisceaux d'ions de haute énergie sont accélérés par un ou plusieurs cyclotrons. Lorsque le faisceau a été accéléré par le cyclotron injecteur C0, il est dirigé vers la ligne IRRSUD avec une énergie de l'ordre de 0.5 à 1 MeV/nucléon. Le faisceau peut aussi être accéléré par un deuxième cyclotron à secteur séparé CSS1. Il peut alors être dirigé soit vers la ligne SME avec une énergie de l'ordre de 10 MeV/nucléon, soit vers le second cyclotron à secteur séparé CSS2. En sortie de CSS2, le faisceau d'ions a une énergie comprise entre 25 MeV/nucléon (U) et 95 MeV/nucléon (C à Ar). Il est alors dirigé vers les aires expérimentales de haute énergie.

Il est important de déterminer avec précision le flux et la fluence des projectiles afin d'avoir un faisceau homogène sur l'échantillon.

Pour les expériences réalisées sur la SME, les faisceaux d'ions produits ont des énergies de l'ordre de 10 MeV/nucléon [53]. Afin d'irradier les échantillons de façon uniforme, les faisceaux d'ions sont balayés horizontalement et verticalement par une paire d'ai-

nants. Une tension périodique est appliquée sur le dispositif de balayage, les fréquences appliquées à l'horizontale ont été fixées à quelques hertz tandis que celles appliquées à la verticale ont été fixées à des centaines de hertz. La normalisation de l'intensité du faisceau d'ions sur la ligne SME se fait à l'aide un détecteur à émission d'électrons secondaires.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les ions oxygène O^{6+} d'énergie 90 keV provenant de la plateforme ARIBE et les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV de la ligne SME pour irradier les glaces de pyridine pure et les mélanges de pyridine et d'eau à basse température. Pour ARIBE, la figure 12 présente le dispositif de balayage qui permet d'homogénéiser le faisceau d'ion sur toute la surface de l'échantillon et de mesurer le flux. Le rapport entre l'intensité collectée par le collimateur et celle collectée par le cylindre de Faraday au niveau de l'échantillon nous permet de normaliser et de calculer la fluence. Le collimateur situé en amont de la cage permet aussi de contrôler sa stabilité. La fluence (F) correspond au nombre total d'ions projectiles arrivant sur la cible par unité de surface. Elle est proportionnelle à la charge accumulée sur le collimateur et peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$F = \frac{Q}{eq \frac{I_{collimateur}}{I_{cagedefaraday}} A} \quad (18)$$

Où Q représentant la charge accumulé dans le collimateur, e la charge élémentaire ($1.6 * 10^{-19}$), q l'état de charge de l'ion incident et A l'aire à la surface du cylindre de Faraday.

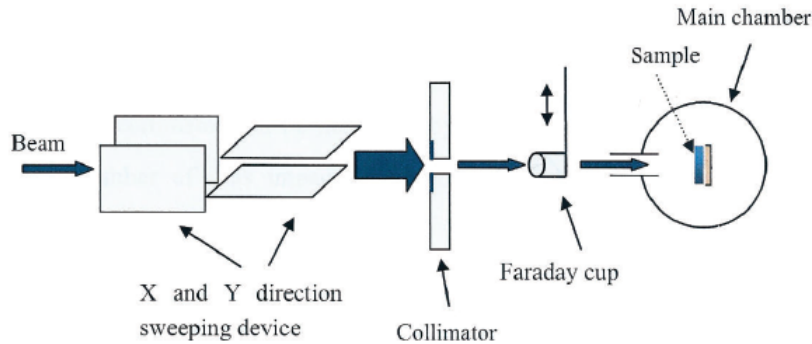


FIGURE 12 – Schéma du dispositif de balayage utilisé pour la normalisation de l'intensité du faisceau d'ion sur ARIBE. Le dispositif qui permet d'effectuer la dosimétrie est composée des plaques de balayage par rapport aux directions X et Y, un collimateur et une cage de Faraday.

3.2.2 Le GSI

Le GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH) est un centre de recherches sur les ions lourds basé à Darmstadt en Allemagne. C'est un laboratoire de recherche en physique nucléaire, physique des particules, physique atomique et des plasmas, physique de la matière condensée, la biophysique et de la chimie nucléaire. Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé les faisceaux d'ions provenant de l'UNILAC (Accélérateur Linéaire Universel) pour étudier les effets des irradiations des molécules organiques complexes en fonction de la température.

L'UNILAC délivre des faisceaux d'ions allant du proton à l'uranium avec des énergies de l'ordre de 10 MeV/nucléon [54]. Les ions sont d'abord extraits d'une source, puis groupés et accélérés par un quadripôle en radiofréquence. Après avoir traversé un épilucheur à gaz, les ions sont accélérés puis injectés dans la ligne appelée "M-branch". La figure 13 présente le dispositif "M3 Multi Analysis Chamber" utilisé au cours de nos expériences réalisées au GSI. Ce dispositif et les procédures expérimentales sont en tout point similaires au dispositif CASIMIR utilisé au cours de nos expériences sur ARIBE et la SME au GANIL (voir partie 3.3).

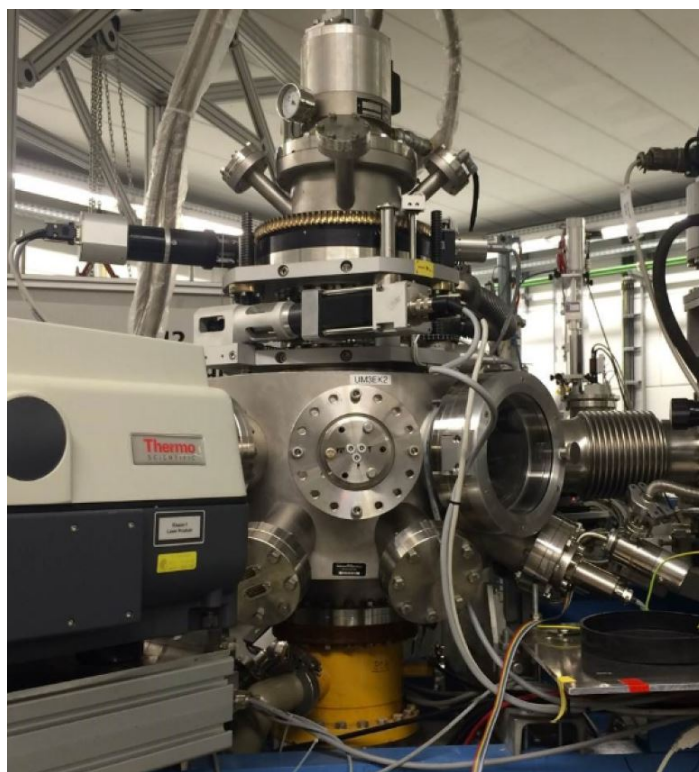


FIGURE 13 – Photo du dispositif M3 Multi Analysis Chamber.

Dans le cas de nos expériences, nous avons utilisé au GSI un faisceau d'ions ^{48}Ca d'énergie 230 MeV pour irradier nos échantillons dans la période de 2019 à 2021. Ces expériences ont été réalisées avec l'aide du groupe "Materialforschung" (Science des matériaux) du GSI. Suite aux restrictions de déplacement vers les pays étrangers, liées aux conditions sanitaires (apparition du Coronavirus et confinement), nos expériences réalisées en 2021 ont été effectuées à distance. Nous avons envoyé en Février 2021 des cibles montées sur un porte échantillon en cuivre aux collègues du GSI (figure 14) par voie postale. Les irradiations ont été effectuées en mars sur place par le groupe "Materialforschung" guidées via visioconférence (Zoom) par notre équipe au GANIL avec une analyse préliminaire en temps réel des données.

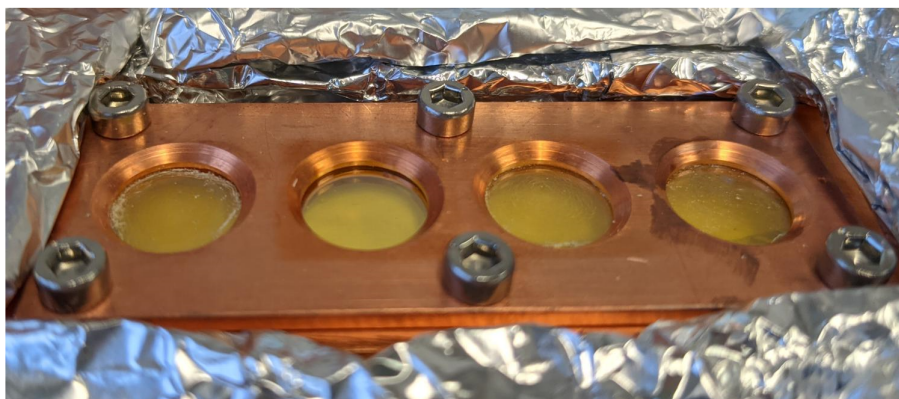


FIGURE 14 – Photo du porte échantillon utilisé pour les irradiations au GSI.

Nous tenons à remercier nos collègues de l'équipe "Materialforschung" : Markus Bender, Frieder Koch, Bruno Merk, Ina Schubert, Daniel Severin et Christina Trautmann pour l'accueil et le bon déroulement des expériences à distance.

3.2.3 ATOMKI

ATOMKI est un institut de recherche nucléaire basé à Debrecen en Hongrie. ATOMKI dispose d'un accélérateur de type Tandetron. Cet accélérateur fournit des faisceaux de protons, d'hélium et également de projectiles plus lourds (jusqu'à l'or, $Z=79$). Récemment, un équipement comparable à CASIMIR au GANIL et à la "M3 Multi Analysis Chamber" au GSI a été installé auprès des lignes du Tandetron : la "Ice Chamber for Astrophysics-Astrochemistry" ICA. Cet équipement et les procédures expérimentales sont décrits en détail dans Herczku et al. [55]. Dans le cas de nos expériences, nous avons utilisé des faisceaux d'ions H^+ d'énergie 800 keV et He^{2+} d'énergie 3.2 MeV pour irradier nos échantillons en mai et juillet 2021. Les expériences à ATOMKI sont intéressantes car les ions légers sont très abondants dans les rayonnements cosmiques et le vent solaire.

A cause des restrictions de déplacement vers les pays étrangers, liées aux conditions sanitaires (apparition du Coronavirus et confinement), nos expériences ont été effectuées à distance. Nous avons envoyé en Mars 2021 des cibles préparés au CIMAP aux collègues d'ATOMKI (figure 15) par voie postale. Les irradiations ont été effectuées en mai et juillet sur place par les équipes locales guidées via visioconférence (Zoom) par notre équipe au GANIL avec une analyse préliminaire en temps réel des données.



FIGURE 15 – Photo du porte échantillon d'adénine utilisé pour les irradiations à ATOMKI.

Nous tenons à remercier nos collègues Péter Herczku, Duncan V. Mifsud, Zoltán Juhász, Sándor T. S. Kovács, Sergio Ioppolo, Nigel J. Mason et Béla Sulik qui ont effectués les irradiations sur place.

3.3 Présentation du dispositif CASIMIR

CASIMIR (*Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge de Matériaux Irradiés*, 16) [56] est le dispositif utilisé lors de nos expériences au GANIL. CASIMIR se compose d'une chambre sous vide, d'un cryostat, d'un spectromètre infrarouge et d'une rampe de mélange de gaz. Ce dispositif permet de produire en laboratoire des échantillons de glace d'épaisseur micrométrique et de suivre l'évolution de la composition chimique des glaces au cours de l'irradiation par spectroscopie d'absorption infrarouge [57].

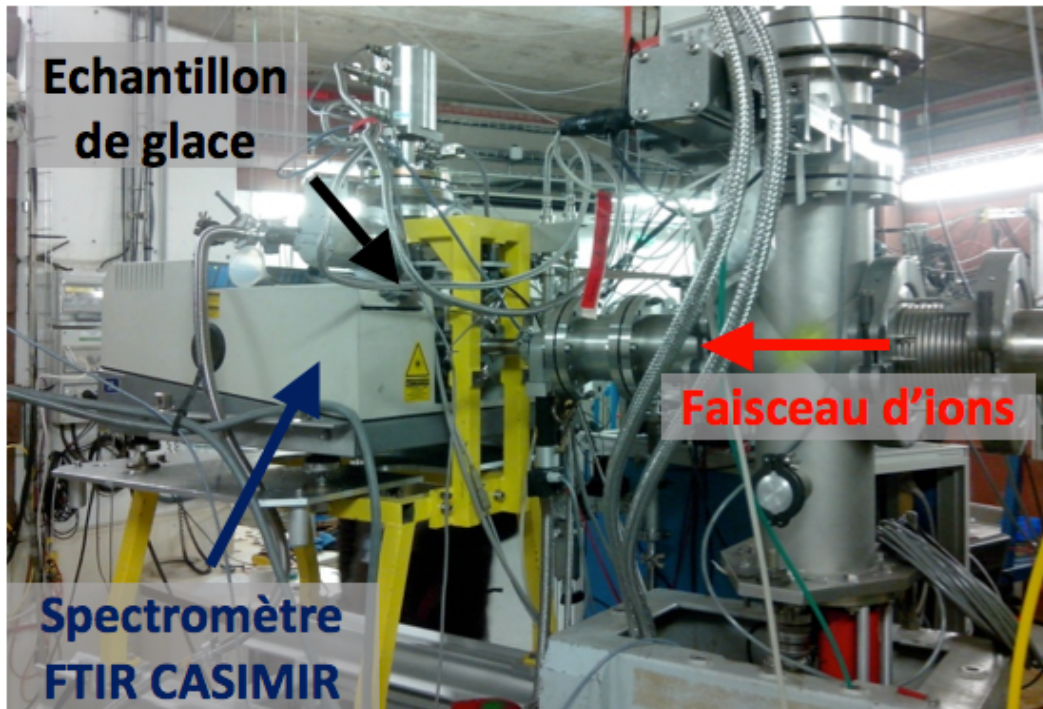


FIGURE 16 – Photo de CASIMIR.

3.3.1 Chambre sous vide

La chambre sous vide de CASIMIR peut atteindre un vide d'environ 10^{-8} mbar à 12 K. Le pompage de la chambre est assuré par une pompe primaire (Adixen ACP 15) qui peut atteindre une pression de 10^{-2} mbar et une pompe turbomoléculaire (TurboV 70 LP) pouvant atteindre une pression de 10^{-7} mbar en quelques heures. Sur l'axe verticale passant par le centre de la chambre est situé la tête froide qui permet de refroidir l'échantillon. La plus basse température est de l'ordre de 12 K.

3.3.2 Cryostat et porte-échantillon

CASIMIR dispose d'un porte échantillon relié à un cryostat à hélium fonctionnant en cycle fermé (APD CS 320). Le cryostat fonctionne en principe comme un réfrigérateur à la différence qu'on utilise de l'hélium comme liquide cryogénique.

L'échantillon est préparé sur une fenêtre de ZnSe qui est un substrat transparent au rayonnement infrarouge et relativement résistant à l'irradiation. Le porte-échantillon est mécaniquement relié à la tête froide (figure 17). Afin d'isoler thermiquement cette partie, le porte-échantillon est entouré d'un bouclier maintenu à la température de 70 K par le second étage du cryostat. La mesure de la température est réalisée à l'aide de deux sondes : une résistance de carbone sensible à basse température et une CLTS (Compound Linear Thermal Sensor) sensible sur une gamme de température jusqu'à 300 K et d'un contrôleur de température de marque Lakeshore (340 TC). La tête cryogénique repose sur un support permettant une rotation du porte échantillon allant de 0 à 180 degrés afin d'orienter la fenêtre en fonction de l'utilisation voulue (dépôt, irradiation et spectroscopie infrarouge, voir figure 18).

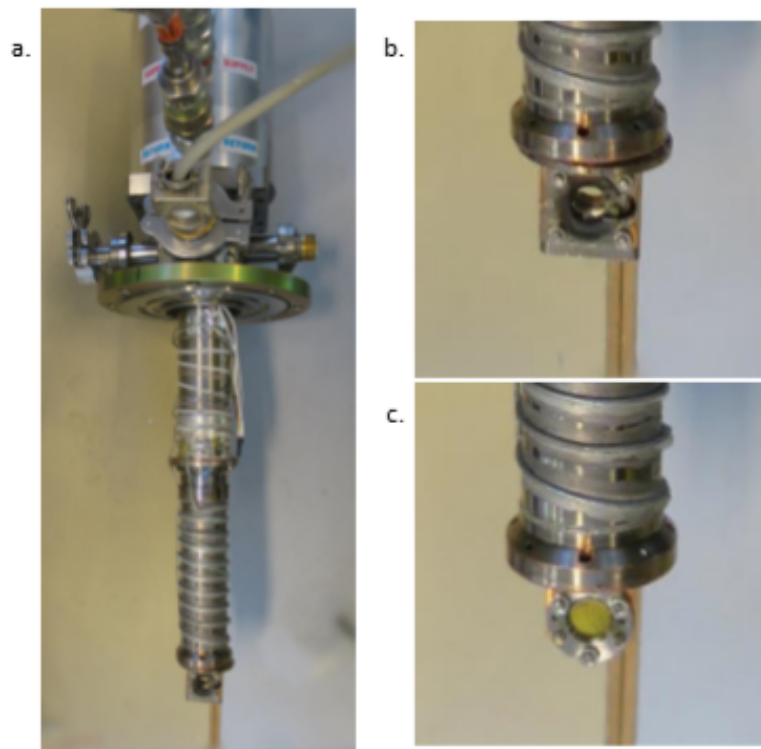


FIGURE 17 – Tête froide de CASIMIR (a), porte échantillon avec le bouclier (b) et porte échantillon sans bouclier avec une fenêtre de ZnSe (c).

3.3.3 Spectromètre infrarouge

La chambre à vide, la tête froide et l'échantillon sont installés sur le chemin optique d'un spectromètre infrarouge (figure 18). Il s'agit d'un spectromètre de marque Nicolet modèle Magna 750 à transformée de Fourier (FTIR) qui permet de mesurer les spectres d'absorption infrarouge pendant l'irradiation. Fonctionnant sur les bases d'un interféromètre de Michelson, il est composé d'une source lumineuse, d'un dispositif permettant de générer des interférences, d'un détecteur photosensible MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi avec de l'azote liquide afin de minimiser le bruit et d'un convertisseur analogique numérique qui transforme le signal analogique issue du détecteur en un signal numérique ensuite manipulable par le système informatique.

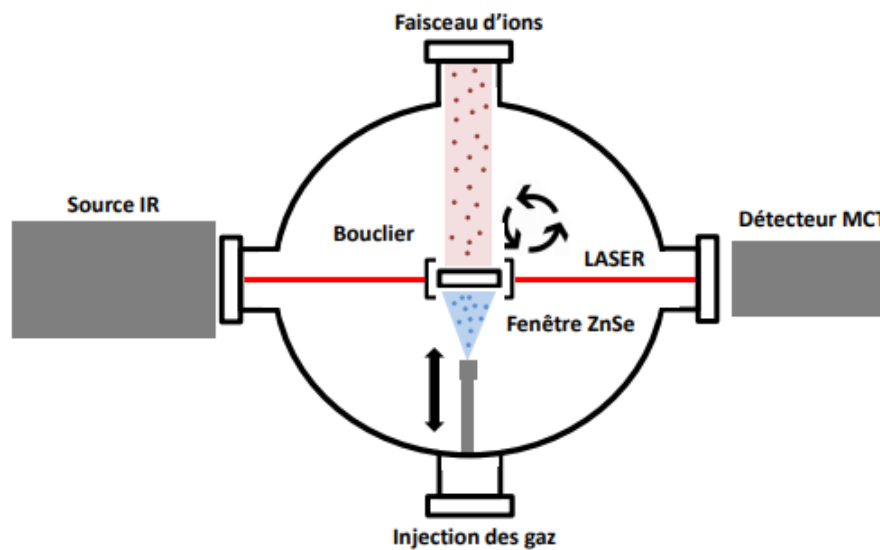


FIGURE 18 – Schéma de CASIMIR avec le porte-échantillon et son bouclier, l'aiguille d'injection des gaz et le faisceau infrarouge du spectromètre.

3.3.4 Rampe de mélange de gaz

Il est possible, en fonction du type d'expérience, d'utiliser une fenêtre avec un échantillon préalablement déposé à sa surface ou de le préparer directement sur la fenêtre à l'intérieur de la chambre. La rampe de CASIMIR (figure 19) permet de préparer des mélanges de différents gaz à l'aide de deux volumes distincts. Elle est composée de deux pré-chambres de volumes V_1 et V_2 avec $V_2 = 2V_1$ séparées par deux vannes. La rampe présente un vide de 10^{-6} mbar obtenue à partir d'une pompe primaire (Adixen ACP

15) et d'une pompe turbo-moléculaire (Turbovac 50). Le mélange est contrôlé par lecture des pressions des deux volumes au moyen des jauges de type Barocel. Le gaz est injecté dans la chambre à l'aide d'une buse coulissante. Lors du dépôt, le gaz est injecté à quelques millimètres de la surface de la fenêtre (figure 18). De surcroit la buse rentre dans le bouclier et permet d'éviter de faire remonter la pression du gaz résiduel dans la chambre. Le gaz va se condenser pour former une glace relativement homogène. Pour nos expériences l'épaisseur des couches est typiquement de l'ordre du micromètre.

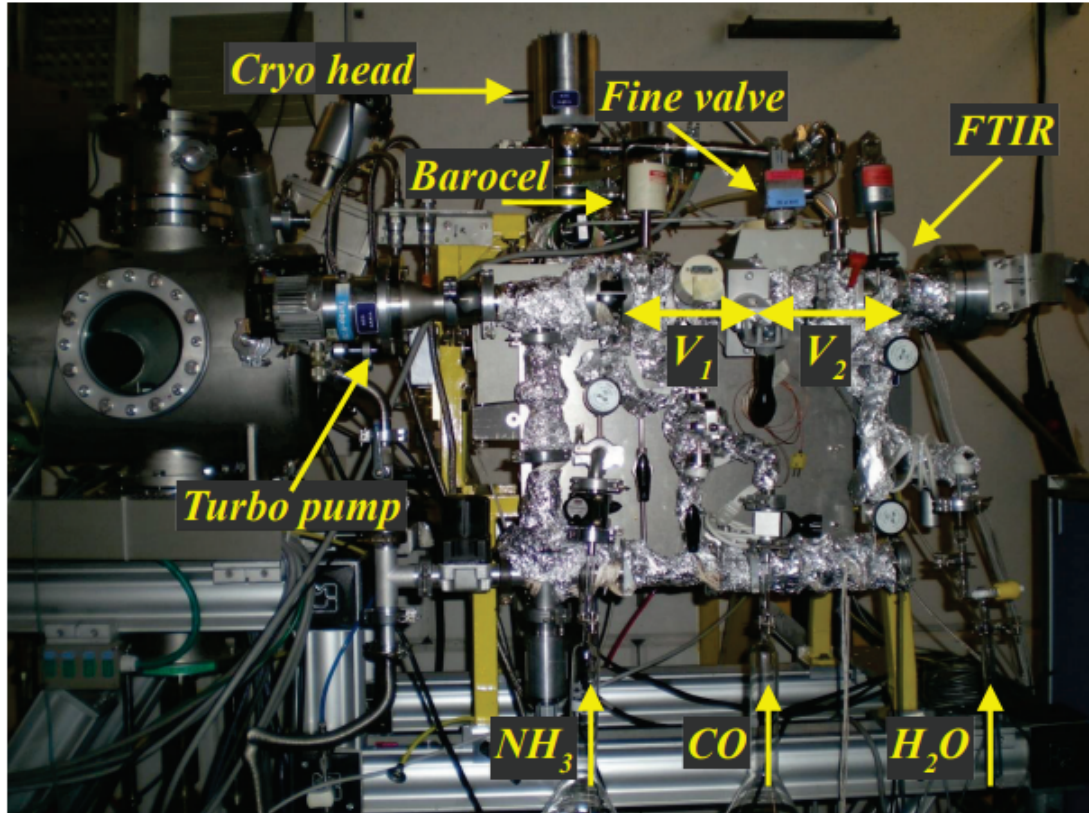


FIGURE 19 – Photographie du dispositif CASIMIR. La rampe de mélange est visible au premier plan, tandis que la tête froide et le spectromètre infrarouge le sont au second plan.

4 Radiorésistance des Molécules organiques complexes en phase solide : cas de la pyridine dans une matrice d'eau

Des glaces de molécules organiques complexes (MOCs) peuvent être formées par radiolyse des glaces composées de mélanges de molécules simples (H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 ,...) [58]. Lorsque ces molécules sont exposées aux rayonnements ionisants, elles peuvent être détruites. A cet effet, il est très important d'étudier leur radiorésistance face aux rayonnements ionisants [59]. L'eau est l'une des molécules les plus abondantes dans l'espace : elle est souvent présente en phase condensée sous forme de glace contenant d'autres molécules. Nous avons choisi d'irradier des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau à différentes concentrations afin de vérifier si la présence de l'eau dans l'environnement de la pyridine agit sur sa radiorésistance. Nous avons choisi la pyridine comme exemple de MOCs car c'est une molécule hétérocyclique et sa structure est proche des nucléobases de type pyrimidine. De ce fait, nous avons préparé des glaces de pyridine pure et des glaces de mélange à différentes concentrations à l'aide de la rampe de CASIMIR. Le but principal de ces différentes expériences réalisées sur la pyridine dans une matrice d'eau est d'analyser l'influence de l'eau sur la résistance de la pyridine mais également sur la formation des nouvelles espèces chimiques produites au cours de l'irradiation.

4.1 Préparation et irradiation des échantillons

La pyridine de formule C_5H_5N est un liquide à température ambiante avec une pression de vapeur saturante de 25.625 mbar à 25 °C. Du fait que la pyridine soit un liquide ayant une pression vapeur saturante voisine de celle de l'eau, il est facile de faire des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau. Au laboratoire, pour obtenir des échantillons de glace, la pyridine sous forme liquide est introduite dans un tube qui va être directement relié à la rampe de CASIMIR. Après avoir gelé le tube à l'aide de l'azote liquide, il est pompé plusieurs fois afin d'obtenir une vapeur de pyridine non contaminée. La vapeur de pyridine peut être injecté dans la pré-chambre puis dans la chambre de CASIMIR à l'aide d'une buse. La vapeur va se condenser sous forme de couche de glace sur la fenêtre de ZnSe à basse température (12 K) dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. L'eau s'absorbant facilement sur les parois, le pourcentage des proportions de la pyridine et de l'eau dans la glace est déterminé a posteriori à partir du spectre d'absorption infrarouge. La figure 20 montre l'image d'un spectre d'absorption infrarouge de la pyridine à 12 K.

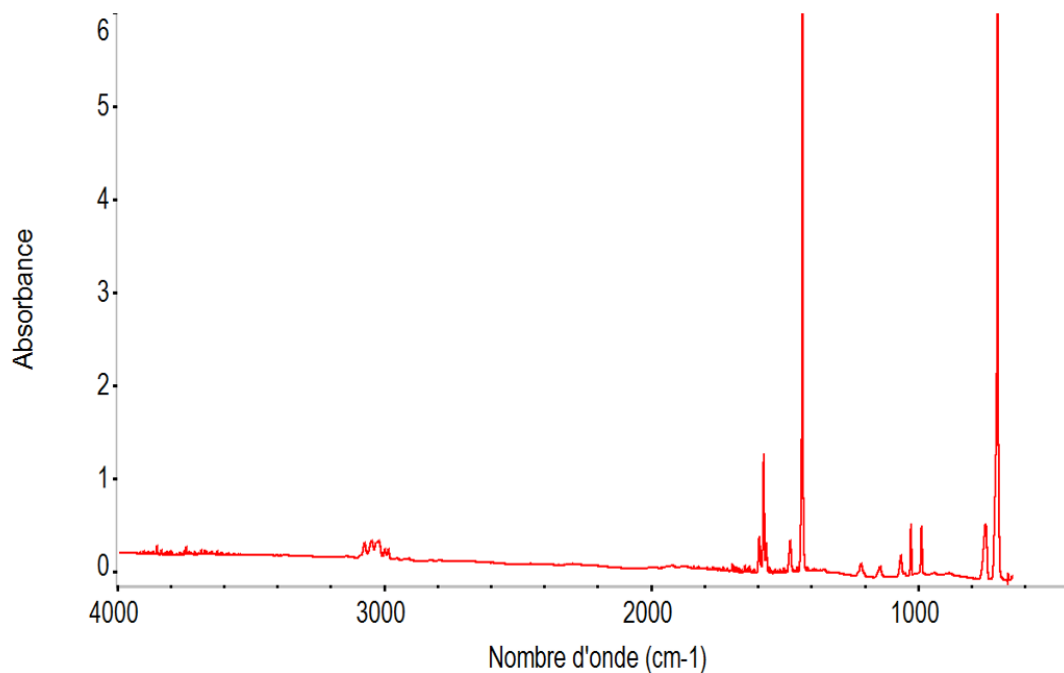


FIGURE 20 – Spectre d'absorption infrarouge de la pyridine à 12 K.

Les glaces de pyridine pure et de mélanges ont été irradiées à 12 K avec deux faisceaux différents : un faisceau d'ions O^{6+} d'énergie 90 keV provenant de la plateforme ARIBE et un faisceau d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV provenant de la SME. Nous avons suivi l'évolution de la composition chimique des glaces au cours de l'irradiation en effectuant des mesures d'absorption infrarouge en transmission à l'aide du dispositif CASIMIR. Nous avons utilisé ces deux projectiles afin de pouvoir comparer les différents mécanismes de dépôt d'énergie. Dans le cas des ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV, le dépôt d'énergie est dans un régime purement électronique tandis que dans le cas des ions O^{6+} d'énergie 90 keV, le dépôt d'énergie se fait à la fois dans le régime électronique et dans le régime nucléaire.

4.2 Analyse spectroscopique de la pyridine

Durant l'irradiation, on observe la diminution des aires des différentes bandes d'absorption présentes dans l'échantillon en fonction de la fluence. L'apparition de nouvelles bandes au cours de l'irradiation est également observée (figure 21). Cette diminution des aires des bandes est due à la destruction de la molécule initiale. La destruction va entraîner la formation des radicaux libres qui vont réagir avec l'environnement et produire de nouvelles espèces chimiques.

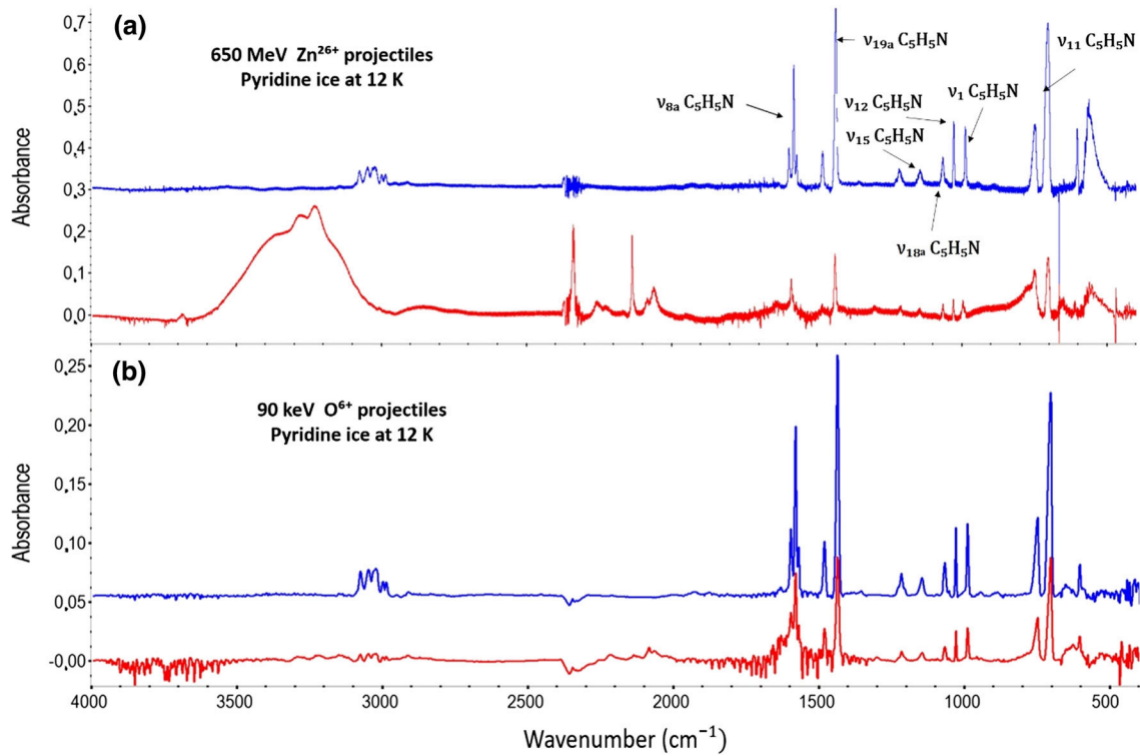


FIGURE 21 – Spectres d’absorption infrarouge de la glace de pyridine pure à 12 K : (a) de la glace de pyridine pure avant (ligne en bleu) et après irradiation avec une fluence de $1.1 \cdot 10^{13}$ ions/cm² (ligne en rouge) avec les ions Zn²⁶⁺ d’énergie 650 MeV et (b) de la glace de pyridine pure avant (ligne en bleu) et après irradiation avec une fluence de $2.3 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (ligne en rouge) avec les ions O⁶⁺ d’énergie 90 keV.

La figure 21 présente les spectres d’absorption infrarouge de la glace de pyridine pure à 12 K avant et après irradiation avec les ions Zn²⁶⁺ d’énergie 650 MeV (a) et les ions O⁶⁺ d’énergie 90 keV (b). Sur ces spectres, on observe différentes bandes d’absorption correspondant à des modes de vibrations principalement associées à la pyridine. Concernant le spectre de la pyridine pure avant irradiation, nous avons observé une petite quantité de CO₂ identifiée à la bande à 2342 cm⁻¹. Cette bande est due à la contamination par condensation du gaz résiduel dans la chambre à vide. Les bandes étudiées au cours des irradiations des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges ont été indiquées sur les spectres (figure 21(a)).

Atribution	Mode de vibration	(McMurtry et al. 2016)	Pyridine ice (Muniz 2017 and this work)
C-H	stretching	3089	3089
C-H	stretching	3062	3055
	stretching	3044	
	stretching	3034	3033
			3025
C-H	stretching	3009	3001
	stretching and bending	2995	2989
	stretching	2460	2430
		1938	1930
		1639	1634
		1603	1598
ring	stretching	1585	1581
ring	stretching	1574	1571
ring	stretching	1484	1482
ring	stretching	1441	1438
ring	stretching	1358	1356
			1216
C-H	deform	1147	1146
C-H	deform	1071	1068
ring	breathing	1032	1030
ring	breathing	993	991
ring	twist	755	750
C-H	out-of-deform	711	706
	bending		

Tableau 3: Identification des modes de vibrations associés aux différentes bandes d'absorption de la pyridine [50,59]

Le tableau 3 présente les modes de vibration des bandes d'absorption associées aux différentes liaisons internes et externes de la pyridine. Les valeurs des bandes d'absorption observées par McMurtry [51], G.Muniz (pyridine ice) [60] et pendant cette thèse sont indiquées dans ce tableau. Toutes les bandes observées dans nos spectres de glaces de pyridine pure correspondent à celles auparavant observées par G.Muniz [60].

4.3 Résultats des irradiations des glaces de pyridine pure à 12 K

Il est possible de quantifier la destruction de la pyridine en fonction de la fluence en déterminant la section efficace de destruction σ_d [61, 62]. Sept bandes d'absorption (711, 991, 1030, 1068, 1146, 1438 et 1581 cm^{-1}) ont été sélectionnées pour caractériser la destruction de la pyridine pure en fonction de la fluence des ions projectiles. La bande 711 cm^{-1} a été utilisée pour déterminer la densité de colonne ainsi que l'épaisseur de l'échantillon de pyridine. Les autres bandes sélectionnées correspondent aux différents modes de vibrations des liaisons internes et externes au "ring" de la pyridine (tableau 3). Cela permettra d'avoir une vue d'ensemble sur l'effet de l'irradiation de la molécule.

L'aire de bande d'absorption (A) en fonction de la fluence d'ions projectiles peut s'exprimer de la manière suivante :

$$A = A_0 e^{-\sigma_d F} \quad (19)$$

Où F représente la fluence (nombre d'ions projectiles par unité de surface), A_0 est l'aire initiale de la bande absorption et σ_d la section efficace de destruction. D'après la loi de Beer-Lambert, l'aire de la bande d'absorption est directement proportionnelle à la densité de colonne de la molécule. On peut donc exprimer la densité de colonne (N) en fonction de l'aire A de la manière suivante :

$$N = 2.3 * \frac{A}{A_{value}} \quad (20)$$

Par conséquent, la densité de colonne (N) peut être exprimée en fonction de la fluence et la densité de colonne initiale N_0 de la glace de pyridine :

$$N = N_0 e^{-\sigma_d F} \quad (21)$$

Deux types d'expériences sur l'irradiation de la pyridine pure ont été effectuées : Une à haute énergie avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV (Juillet 2019) et trois expériences à basse énergie avec des ions O^{6+} d'énergie 90 keV (Novembre 2017, Avril et Novembre 2018).

Dans le cadre de l'expérience de l'irradiation de la pyridine pure avec les ions de haute énergie Zn^{26+} (650 MeV) où le dépôt d'énergie est purement électronique, la section efficace de destruction a été déterminée en ajustant l'évolution de la densité de colonne en fonction de la fluence avec la relation 21. Cette approche prend en compte la destruction de la molécule initiale tout en négligeant une contribution de la pulvérisation à la disparition de la molécule initiale discutée en détail par Seperuelo Duarte et al [53]. La pulvérisation de la pyridine peut être effectivement atténuée à cause des couches de molécules d'eau dues à la condensation du gaz résiduel. Cette approximation a été vérifiée dans le cas des molécules organiques [60].

Pour le cas des ions O^{6+} de basse d'énergie 90 keV, la couche étant plus épaisse que le parcours du projectile, la contribution de la pulvérisation et l'implantation des projectiles n'est plus négligeable. Dans ce cas, pour déterminer la section efficace de destruction de la pyridine, nous utilisons une fonction modifiée :

$$N = N_0 e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2 \quad (22)$$

Où N_1 est lié à un rendement de pulvérisation constant et N_2 est le nombre de molécules non irradiées.

La figure 22 montre l'évolution de la densité de colonne de la pyridine associée à la bande à 711 cm^{-1} en fonction de la fluence durant l'irradiation avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV. la densité de colonne de l'échantillon de pyridine a été déterminée à partir de l'aire de la bande à 711 cm^{-1} en fonction de la fluence. L'ajustement de ces données expérimentales a été réalisé à l'aide de l'équation 21. Cet ajustement est en bon accord avec les données expérimentales. Pour les expériences réalisées à basse énergie, la figure 23 montre l'évolution de la densité de colonne de l'échantillon de pyridine associée à la bande à 711 cm^{-1} en fonction de la fluence durant l'irradiation avec les ions O^{6+} à 90 keV. Cette expérience a été réalisée trois fois (Novembre 2017, Avril et Novembre 2018) afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats. Ces résultats expérimentaux ont été ajustés avec l'équation 22. L'ajustement est aussi en bon accord avec les données expérimentales obtenues à de basse énergie pour les trois expériences.

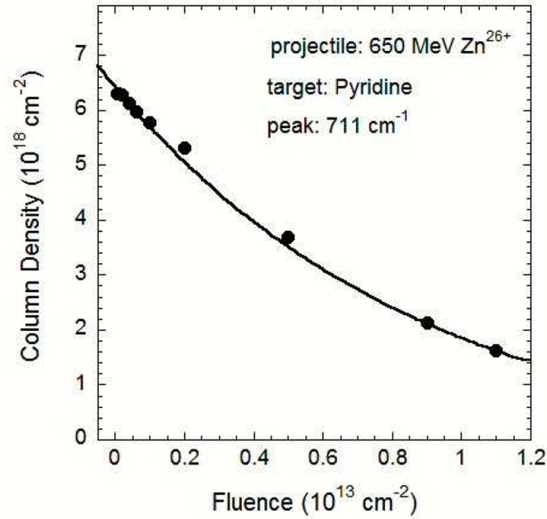


FIGURE 22 – Évolution de la densité de colonne de la pyridine (bande 711 cm^{-1}) en fonction de la fluence durant l'irradiation avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV. La courbe correspond à l'ajustement avec l'équation 21.

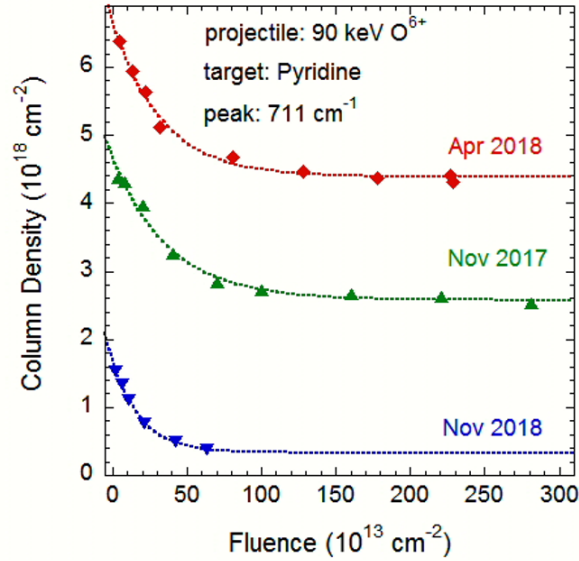


FIGURE 23 – Évolution de la densité de colonne de la pyridine (bande 711 cm^{-1}) en fonction de la fluence au cours de l’irradiation avec les ions O^{6+} d’énergie 90 keV pour les trois expériences (comme indiqué, réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018). Les courbes correspondent à l’ajustement avec l’équation 22.

L’épaisseur initiale de l’échantillon avant irradiation est différente pour les trois expériences réalisées avec les ions O^{6+} d’énergie 90 keV (Novembre 2017, Avril et Novembre 2018). Pour les trois expériences, la valeur de la densité de colonne à la fin de l’irradiation n’est pas la même (trois différentes valeurs de N_2 de molécules non irradiées). Le fait d’avoir fait ces expériences à trois dates différentes introduit une incertitude sur la mesure de la fluence. Le faisceau n’ayant pas été réglé de la même manière, la normalisation peut être légèrement différente. Un flux typique dans ces expériences est de l’ordre de $2 \cdot 10^{11} \text{ ions.s/cm}^2$ et celui sur la SME est de l’ordre de $10^9 \text{ ions.s/cm}^{-1}$.

Le tableau 4 présente les différentes valeurs des sections efficaces de destruction de la glace de pyridine pure (bande à 711 cm^{-1}) obtenues lors des irradiations avec les faisceaux d’ions O^{6+} (90 keV) et les ions Zn^{26+} (650 MeV). Il indique la date à laquelle l’expérience a été effectuée, les projectiles utilisés, leurs énergies, l’épaisseur des échantillons de glaces et les sections efficaces de destruction σ_d de la pyridine. La valeur moyenne des σ_d sur ARIBE est de l’ordre de $2.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. La valeur σ_d de la pyridine est plus importante ($1.14 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$) dans le cas des faisceaux d’ions Zn^{26+} d’énergie 650 MeV .

Date	Faisceau d'ions	Énergie (MeV)	Épaisseur (μm)	Section efficace de destruction σ_d (E-15 cm^2)
Novembre 2017	O^{6+}	0.090	5.30	1.66 ± 0.10
Avril 2018	O^{6+}	0.090	8.30	2.61 ± 0.10
Novembre 2018	O^{6+}	0.090	2.30	3.53 ± 0.10
Juillet 2019	Zn^{26+}	650	8.30	114 ± 4.00

Tableau 4 : Date, énergie des faisceaux d'ions, épaisseur des couches de glace et les différentes valeurs de sections efficaces de destruction de la pyridine (bande 711 à cm^{-1}) pour chaque expérience.

D'autres bandes d'absorption ont également été analysées afin d'étudier le comportement de la section efficace de destruction en fonction du mode de vibration. Nous avons suivi l'évolution de six autres bandes d'absorption de la pyridine en fonction de la fluence pour les expériences réalisées avec les ions O^{6+} et les ions Zn^{26+} . Les bandes à 991 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} correspondent aux modes de respiration des liaisons du ring. Les bandes à 1068 cm^{-1} et 1146 cm^{-1} correspondent aux déformations des liaisons C-H. Les bandes à 1438 cm^{-1} et 1581 cm^{-1} correspondent aux élongations des liaisons du ring. Les valeurs de sections efficaces de destruction σ_d des différentes bandes d'absorption obtenues sont indiquées dans les tableaux 5.a, 5.b, 5.c et 5.d.

Bande d'absorption	Section efficace de destruction σ_d (E-15 cm^2)
991 cm^{-1}	6.00
1030 cm^{-1}	6.04
1068 cm^{-1}	1.50
1146 cm^{-1}	5.33
1438 cm^{-1}	1.04
1581 cm^{-1}	2.40

Tableau 5.a: Section efficace de destruction σ_d pour la pyridine pure irradiée avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV (Novembre 2017)

Bande d'absorption	Section efficace de destruction σ_d (E-15 cm^2)
991 cm^{-1}	6.50
1030 cm^{-1}	5.20
1068 cm^{-1}	5.30
1146 cm^{-1}	7.40
1438 cm^{-1}	5.20
1581 cm^{-1}	2.70

Tableau 5.b: Section efficace de destruction σ_d pour la pyridine pure irradiée avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV (Avril 2018)

Bande d'absorption	Section efficace de destruction σ_d (E-15 cm ²)
991 cm ⁻¹	7.86
1030 cm ⁻¹	7.14
1068 cm ⁻¹	5.66
1146 cm ⁻¹	4.60
1438 cm ⁻¹	7.86
1581 cm ⁻¹	6.62

Tableau 5.c: Section efficace de destruction σ_d pour la pyridine pure irradiée avec les ions O⁶⁺ d'énergie 90 keV (Novembre 2018)

Bande d'absorption	Section efficace de destruction σ_d (E-15 cm ²)
991 cm ⁻¹	78
1030 cm ⁻¹	111
1068 cm ⁻¹	73
1146 cm ⁻¹	50
1438 cm ⁻¹	107
1581 cm ⁻¹	93

Tableau 5.d: Section efficace de destruction σ_d pour la pyridine pure irradiée avec les ions Zn²⁶⁺ d'énergie 650 MeV (Juillet 2019)

En général, les sections efficaces de destruction σ_d sont reproductibles pour les différentes bandes à l'exception de quelques valeurs aberrantes. D'où la nécessité d'avoir répété l'expérience trois fois. La section efficace de destruction σ_d varie d'un mode de vibration à un autre. Les figures de l'évolution de l'aire de ces bandes sont montrés en annexe 8.1.1 et 8.1.2.

Il est remarquable que la section efficace de destruction σ_d de la pyridine est beaucoup plus importante pour les ions Zn²⁶⁺ que pour les ions O⁶⁺. Il est donc important de regarder l'évolution de la section efficace de destruction de la pyridine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des ions projectiles. Dans le cas de la thèse de G.Muniz [60], la glace de pyridine a été irradiée avec les ions U³²⁺ d'énergie 116 MeV sur IRR-SUD au GANIL. Le tableau 6 regroupe les différents paramètres expérimentaux pour ces trois projectiles. Il présente les différentes valeurs du pouvoir d'arrêt électronique (S_e), du pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n), de la profondeur de pénétration et les énergies des différents ions projectiles. Le pouvoir d'arrêt électronique est très grand devant le pouvoir d'arrêt nucléaire dans les trois cas.

projectile	Énergie (MeV)	Pouvoir d'arrêt électronique S_e (keV/ μ m)	Pouvoir d'arrêt nucléaire S_n (keV/ μ m)	Profondeur de pénétration : range (μ m)
O ⁶⁺	0.09	210.8	57.8	0.33
Zn ²⁶⁺	650	3320	2.17	151.58
U ³²⁺	116	9600	171	22.9

Tableau 6 : Différentes valeurs des pouvoirs d'arrêt et de la profondeur de pénétration dans un glace de pyridine en fonction des énergies des différents projectiles.

La figure 24 montre l'évolution de la section efficace de destruction en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour ces trois projectiles. Les pouvoirs d'arrêt ont été calculés avec le logiciel SRIM [47]. Plusieurs auteurs ont reporté que la section efficace de destruction des molécules en phase condensée à basse température (glaces) irradiées par les ions rapides obéit à une loi de puissance en fonction du pouvoir d'arrêt électronique $\sigma_d \propto S_e^n$ [10, 21, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. Dans le cas de ces expériences, ces auteurs ont trouvé une valeur de n comprise entre 1 et 1.50. Dans le cas de la pyridine, nous avons observé le même comportement avec $n = 1.28$ entre la section efficace de destruction et le pouvoir d'arrêt électronique.

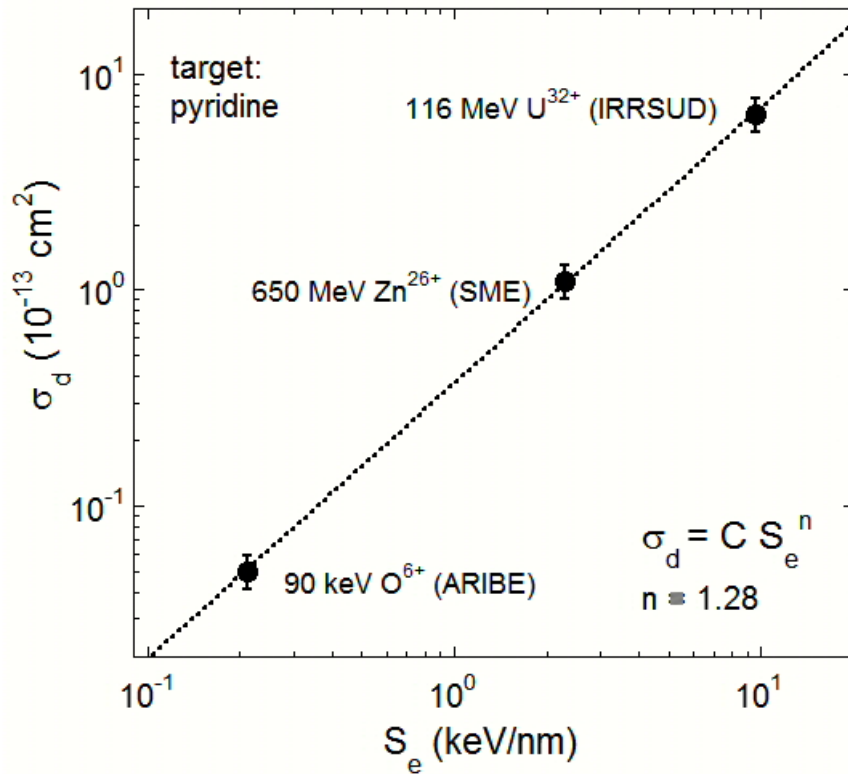


FIGURE 24 – Dépendance de la section efficace de destruction en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans le cas des irradiations de la pyridine pure avec les faisceaux d'ions O^{6+} (90 keV), Zn^{26+} (650 MeV) et U^{32+} (116 MeV) [60].

A partir de cette loi, il est possible d'estimer les temps de demi-vie de la pyridine exposée aux rayons cosmiques dans l'espace. En effet, si l'abondance des rayonnements cosmiques galactiques (RCG) en fonction de l'énergie est connue, il est possible de déterminer la quantité d'énergie déposée dans la molécule et sa probabilité de survie

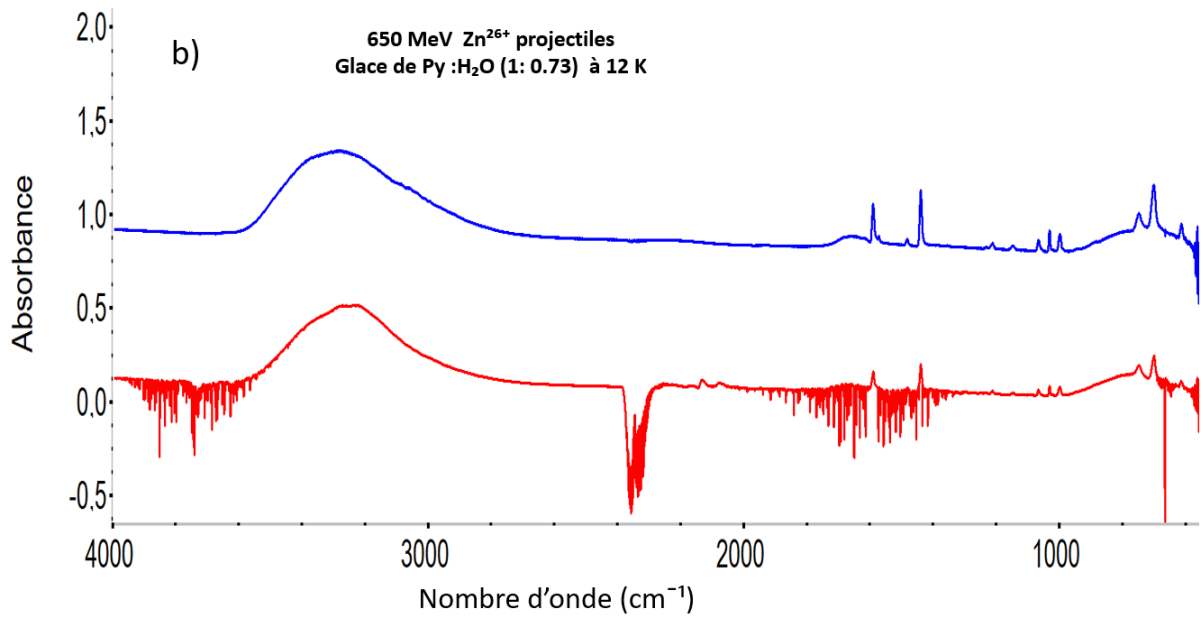
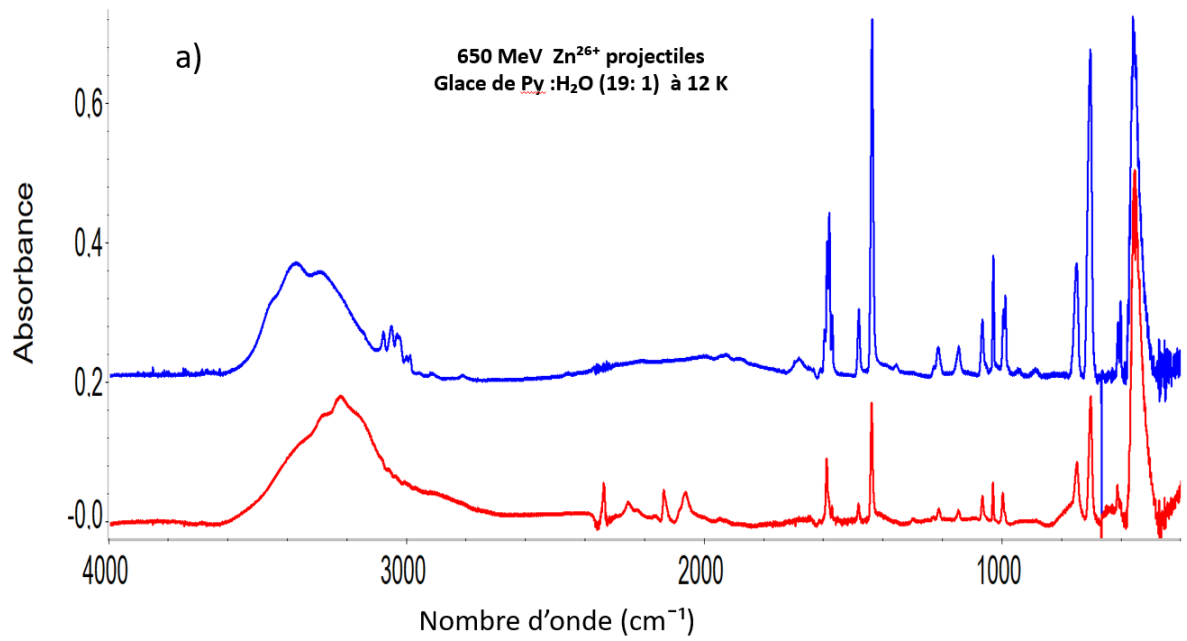
[62, 63, 64]. Il est à noter que cette estimation n'est valable que pour une molécule pure ce qui n'est pas le cas dans l'espace. Il est donc important d'étudier la radiorésistance de cette molécule (pyridine) dans une matrice d'eau.

4.4 Résultats des irradiations de la pyridine dans une matrice d'eau à différentes concentrations

4.4.1 Radiorésistance de la pyridine dans une matrice d'eau

En plus des glaces de pyridine pure, des échantillons de glace de mélange de pyridine et d'eau ($Py : H_2O$) à différentes concentrations ont été irradiés avec les faisceaux d'ions O^{6+} (90 keV) et Zn^{26+} (650 MeV). Le cas des faibles concentrations de pyridine dans le mélange correspond à une molécule organique complexe intégrée dans une matrice d'eau. Toutes les glaces mixtes préparées avant irradiation avaient une structure amorphe, cela se traduit par le large profil de bande d'étirement OH de l'eau à 3250 cm^{-1} .

La figure 25 montre les spectres d'absorption infrarouge de trois mélanges de pyridine (Py) et d'eau (H_2O) avant et après irradiation avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV à 12 K. Il s'agit des mélanges $Py : H_2O$ (19 : 1), (1 : 0.73) et (1 : 20). La figure 26 présente les spectres d'absorption infrarouge des mélanges de Pyridine (Py) et d'eau (H_2O) (3 : 1), (1 : 1) et (1 : 5) avant et après irradiation avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV à 12 K. La diminution de l'intensité des bandes de pyridine due à la disparition de cette molécule est clairement observée. En revanche, l'intensité des larges bandes de H_2O autour de 3250 cm^{-2} , 1650 cm^{-2} et 800 cm^{-2} ne change pas drastiquement. Elles diminuent beaucoup plus lentement que celles associées à la pyridine, l'eau étant beaucoup plus résistante aux radiations. La radiolyse de l'eau se traduit par l'apparition d'une bande à 2850 cm^{-1} associée au mode de vibration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'intensité des bandes d'eau peut même augmenter en raison d'un dépôt permanent des couches d'eau provenant du gaz résiduel à la surface [67]. D'autres nouvelles bandes apparaissent également après irradiation de glaces mixtes pyridine-eau. Elles correspondent à la formation de nouvelles espèces moléculaires produites à partir de la destruction des deux molécules mères dans l'échantillon. La bande de CO_2 à 2342 cm^{-1} et la bande du CO associée à 2138 cm^{-1} sont notamment observées. Notons que les densités de colonne associées à ces deux molécules augmentent en fonction de la fluence des ions projectiles. Cela indique que ce n'est pas un dépôt provenant du gaz résiduel.



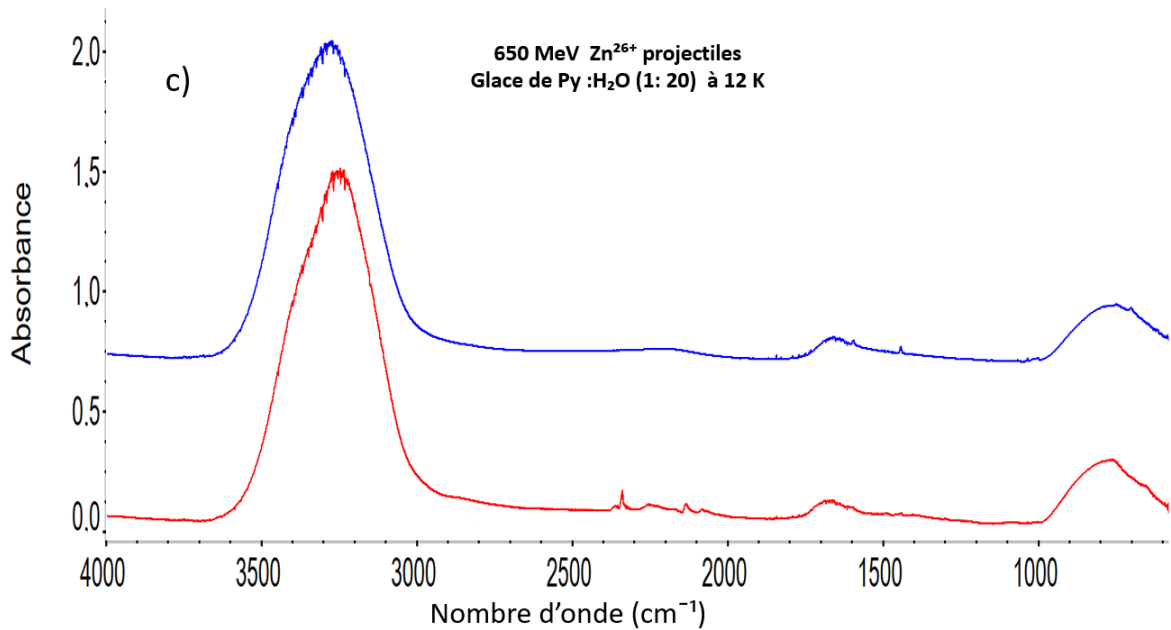
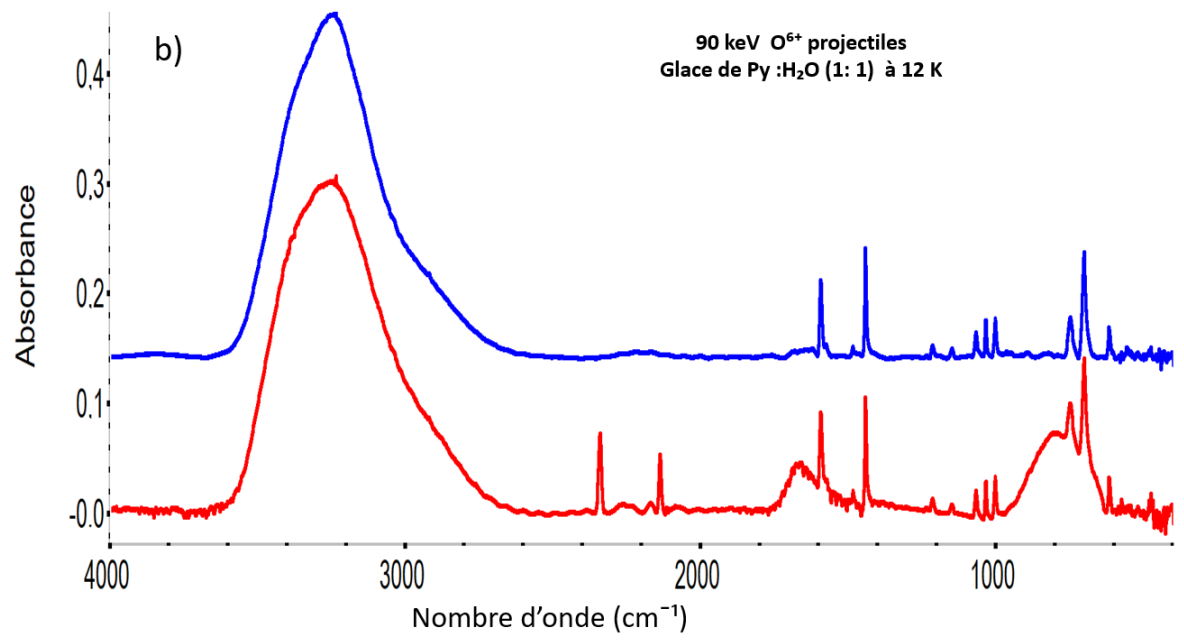
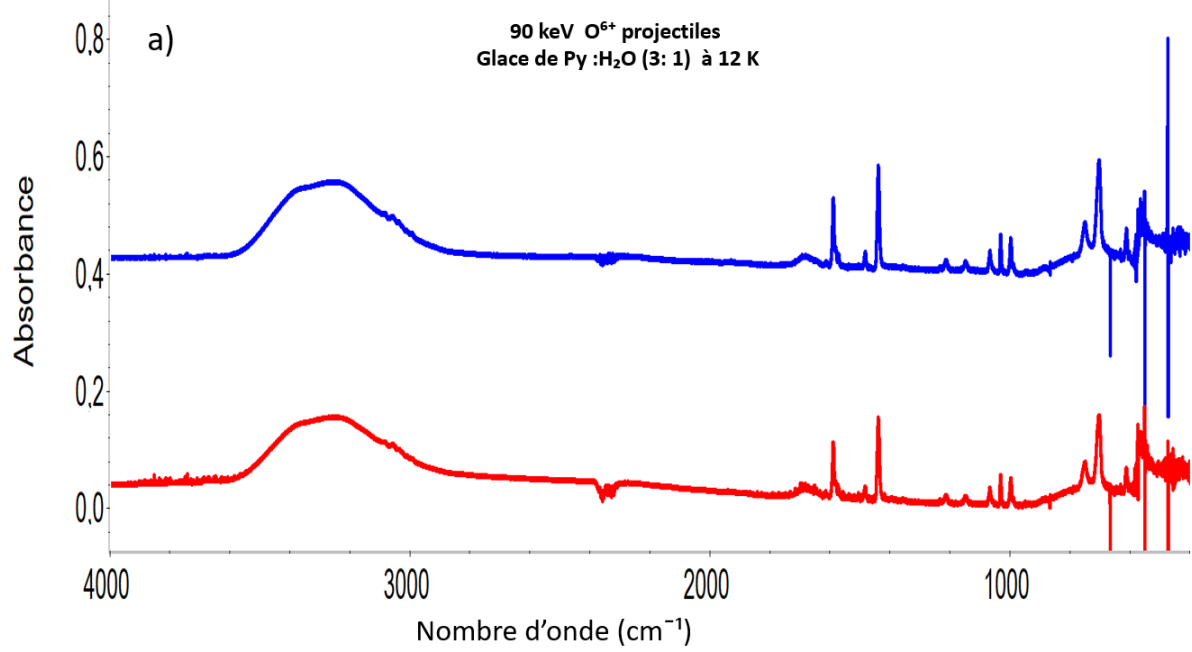


FIGURE 25 – Spectres FTIR des glaces : (a) $Py : H_2O$ (19 : 1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 6×10^{12} ions cm^{-2} (ligne inférieure), de (b) $Py : H_2O$ (1 : 0.73) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 3.5×10^{12} ions cm^{-2} et de (c) $Py : H_2O$ (1 : 20) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 1.1×10^{13} ions cm^{-2} (ligne inférieure) avec des faisceaux d'ions de Zn^{26+} d'énergie 650 MeV à 12 K. Les spectres «avant irradiation» ont été légèrement décalés sur l'axe d'absorbance pour une meilleure visibilité.

Comme pour l'étude de la destruction de la glace de pyridine pure, nous avons suivi l'évolution de l'aire des bandes d'absorption en fonction de la fluence pour les mélanges de $Py : H_2O$ à différentes concentrations moléculaires. Les sections efficaces de destruction sont déterminées à partir d'un meilleur ajustement de l'équation 19 en fonction de la fluence des ions projectiles. Nous avons analysé l'évolution des six bandes d'absorption de pyridine à 991, 1030, 1068, 1146, 1438 et 1581 cm^{-1} . Les résultats des sections efficaces de destruction obtenues par cette procédure pour chacune des bandes d'absorption mentionnés ci-dessus sont résumés dans le tableau 7 (faisceau d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV). La section efficace de destruction diminue avec l'augmentation de la concentration de la pyridine dans la glace d'eau. Ce comportement est observé pour toutes les bandes. Dans le cas des expériences à basse énergie (O^{6+} à 90 keV), les résultats (tableau 8) sont plus nuancés : la section efficace de destruction semble augmenter avec la concentration d'eau à quelques exceptions près.



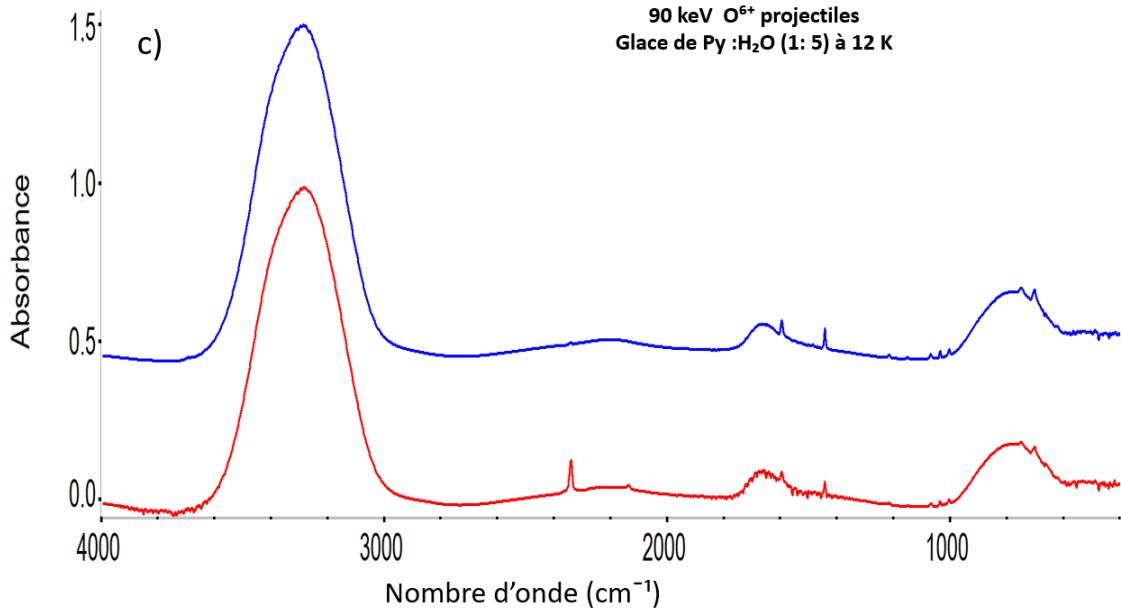


FIGURE 26 – Spectres FTIR des glaces : (a) $Py : H_2O$ (3 :1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 8×10^{14} ions cm^{-2} (ligne inférieure), de (b) $Py : H_2O$ (1 :1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 2.12×10^{15} ions cm^{-2} et de (c) $Py : H_2O$ (1 :5) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 1.4×10^{15} ions cm^{-2} (ligne inférieure) avec les faisceaux O^{6+} d'énergie 90 keV à 12 K.

Mélange $Py : H_2O$	Pourcentage de pyridine	Bande 991 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)	Bande 1030 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)	Bande 1068 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)	Bande 1146 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)	Bande 1438 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)	Bande 1581 $cm^{-1} \sigma_d$ (10^{-13} cm^2)
(1 :20)	4.76	3.44	6.34	6.72	8.40	10.3	4.03
(1 :4)	20	3.16	2.71	1.71	6.50	6.50	2.66
(1 :0.73)	58	1.02	1.12	1.12	1.58	–	2.96
(3 :1.11)	73	1.17	1.47	1.23	1.28	1.34	1.22
(19 :1)	95	1.17	1.29	1.03	1.22	1.46	1.26

Tableau 7 : Valeurs du pourcentage de pyridine et des sections efficace de destruction σ_d associées aux différentes bandes de la pyridine. Expérience des irradiations des glaces de pyridine et d'eau $Py : H_2O$ avec un faisceau d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV à 12 K.

Mélange Py:H ₂ O	Pourcentage de pyridine (%)	Peak 991 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$	Peak 1030 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$	Peak 1068 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$	Peak 1146 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$	Peak 1438 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$	Peak 1581 cm ⁻¹ $\sigma_d(10^{-15} \text{ cm}^2)$
a) November 2017							
(1:16.5)	6	6.30	1.00	8.41	2.65	8.47	11.27
(1:7.25)	12	4.00	5.71	6.25	5.54	5.00	5.67
(1:5)	16.6	4.57	6.40	5.80	5.17	5.17	5.07
(1.5:1)	60	6.25	3.33	4.37	3.00	3.00	2.07
b) April 2018							
(1:11)	9	7.40	7.10	8.30	7.30	7.00	6.90
(1:5)	16.7	6.00	7.00	6.00	7.80	6.40	6.00
(1:1)	50	5.60	5.60	4.60	5.60	4.60	5.56
(3:0.6)	83	5.60	5.60	6.00	7.20	4.00	1.90
c) November 2018							
(1:14)	7	6.40	-	-	6.40	10.57	-
(1:7)	14	4.60	8.13	6.90	5.80	3.90	8.51
(1:3)	25	5.80	5.20	5.50	-	4.60	7.78
(1:1.5)	40	4.60	2.92	6.87	5.76	3.91	5.62
(3:1)	75	5.08	5.10	3.83	4.67	5.25	4.05

Tableau 8 : Valeurs du pourcentage de pyridine, et des sections efficace de destruction σ_d associées aux différentes bandes de la pyridine. Expérience des irradiations des glaces de mélanges de pyridine et d'eau $Py:H_2O$ avec un faisceau d'ions O^{6+} d'énergie 90 keV à 12 K réalisées en novembre 2017 (a), avril 2018 (b) et novembre 2018 (c).

4.4.2 Discussion

Pour déterminer la section efficace de destruction σ_d des molécules organiques complexes (nucléobases et acides aminés) face aux différents rayonnements, on peut utiliser les bandes individuelles et/ou une valeur moyenne de toutes les bandes analysées [25, 64, 68, 69, 70]. Une autre possibilité consiste à additionner l'aire de toutes les bandes analysées et d'effectuer la procédure d'ajustement avec les équations 19 et 22 des aires additionnées en fonction de la fluence des ions projectiles. Cette démarche permet d'effectuer une étude globale sur l'ensemble des modes de vibration de la molécule. Pour déterminer certains paramètres par exemple la durée de vie d'une molécule dans l'espace, le choix le plus pertinent de la section efficace de destruction d'une molécule pourrait être d'utiliser la valeur la plus élevée.

Nous avons d'abord travaillé avec les valeurs des bandes d'absorption individuelles, présentées dans les tableaux 7 et 8. La valeur moyenne des sections efficaces de destruction obtenues à partir des bandes individuelles, sont présentées dans le tableau 9. Dans ce tableau, nous avons également indiqué les résultats obtenus à partir de la somme sur les six bandes d'absorption analysées. Ces deux quantités sont représentées sur la figure 27. Dans tous les cas, les glaces de pyridine pure sont plus résistantes à l'irradiation que les glaces de mélanges de pyridine et d'eau. Les sections efficaces de destruction σ_d diminuent avec l'augmentation du pourcentage de pyridine dans la glace d'eau. La tendance est la même pour les deux faisceaux. A partir des données du tableau 9, les valeurs des moyennes des σ_d obtenues pour les deux faisceaux (O^{6+} et Zn^{26+}) ont été représentées en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau (figure 27 et 28). Ces valeurs de section efficace de destruction σ_d ont été normalisées à $\sigma_d=1$ pour la pyridine pure à 100 % en fonction du pourcentage de pyridine. Cette méthode normalisation des valeurs de σ_d permet de comparer l'effet du projectile (figure 29). L'effet est évidemment plus fort avec le faisceau d'ions Zn^{26+} (650 MeV) que pour le faisceau d'ions O^{6+} (90 keV) quelque soit la concentration de la pyridine dans la matrice d'eau. Notons qu'à basse énergie, l'expérience a été réalisée à trois dates distinctes afin de savoir si les résultats étaient reproductibles, ce qui est le cas comme le montre clairement la figure 28.

Mélange Py :H₂O	Pourcentage de pyridine (%)	Section efficace de destruction de la somme de toutes les aires de pics utilisées (10⁻¹⁵ cm²)	Moyenne des sections efficaces de destruction (10⁻¹⁵ cm²)
a) Novembre 2017			
(1:16.5)	6	8.46	6.35
(1:7.25)	12	6.41	5.36
(1:5)	16.6	5.30	5.36
(1.5:1)	60	2.56	3.72
(1 :0)	100	3.48	3.72
b) Avril 2018			
(1:11)	9	8.33	7.33
(1:5)	16.7	6.61	6.63
(1:1)	50	5.30	5.26
(3:0.6)	83	3.76	5.05
(1 :0)	100	4.00	5.38
c) Novembre 2018			
(1:14)	7	10.15	7.80
(1:7)	14	8.95	6.30
(1:3)	25	7.16	5.78
(1:1.5)	40	6.34	4.95
(3 :1)	75	3.34	4.66
(1 :0)	100	5.18	6.72
d) Juillet 2019			
Mélange Py :H₂O	Pourcentage de pyridine (%)	Section efficace de destruction de la somme de toutes les aires de pics utilisées (10⁻¹³ cm²)	Moyenne des sections efficaces de destruction (10⁻¹³ cm²)
(1:20)	4.76	8.86	6.54
(1:4)	20	7.76	3.88
(1:0.73)	58	4.82	1.56
(3:1.11)	73	1.47	1.28
(19:1)	95	1.38	1.24
(1 :0)	100	0.94	0.85

Tableau 9 : Valeurs des sections efficaces de destruction obtenues pour l'expérience avec O⁶⁺ (90 keV) (valeurs moyennes des pics individuels, somme sur toutes les aires de pic) en : a) novembre 2017, b) avril 2018 et c) novembre 2018, et d) pour l'expérience en Juillet 2019 avec les ions Zn²⁶⁺ (650 MeV).

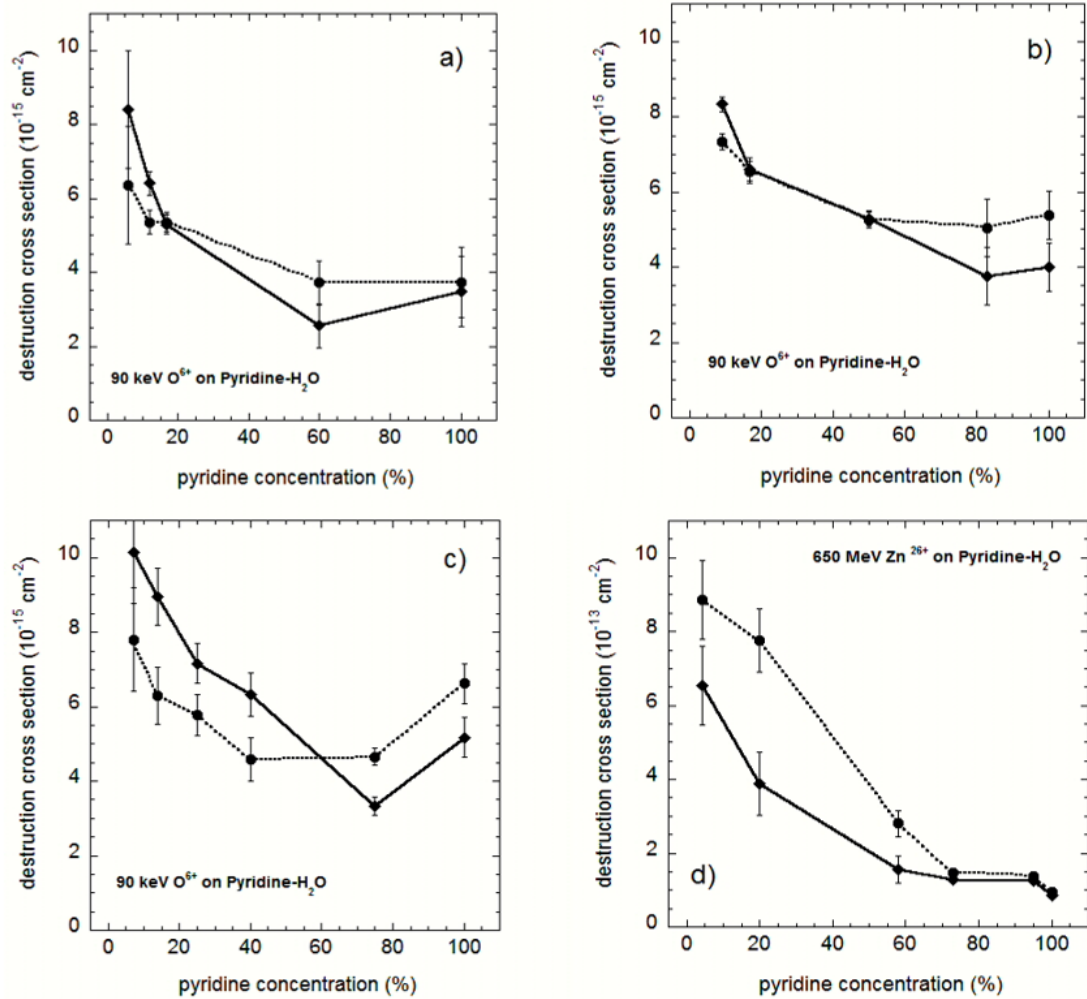


FIGURE 27 – Évolution des valeurs de sections efficaces de destruction en fonction du pourcentage de pyridine : moyenne des sections efficaces de destruction (ligne pointillée) et section efficace de destruction obtenue à partir de la somme de toutes les aires de bande (ligne pleine) : a), b) et c) avec le faisceau d'ions O^{6+} (90 keV) à 12 K en novembre 2017, avril 2018 et novembre 2018, respectivement. d) avec le Faisceau d'ion Zn^{26+} (650 MeV), juillet 2019.

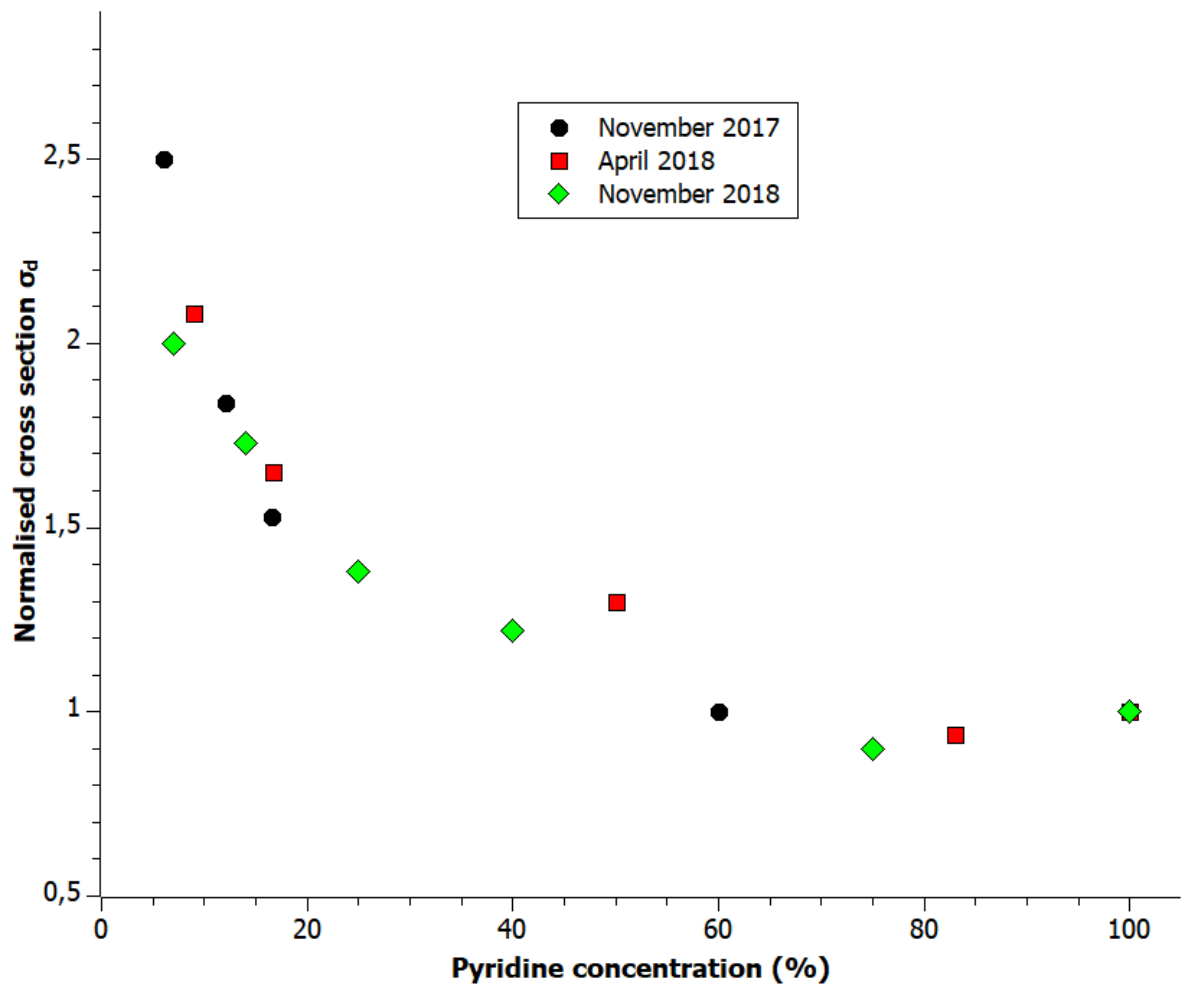


FIGURE 28 – Évolution de la moyenne des sections efficaces de destruction, normalisées à $\sigma_d = 1$ pour la pyridine pure à 100 % en fonction du pourcentage de pyridine pour les ions O^{6+} (90 keV) des expériences réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018.

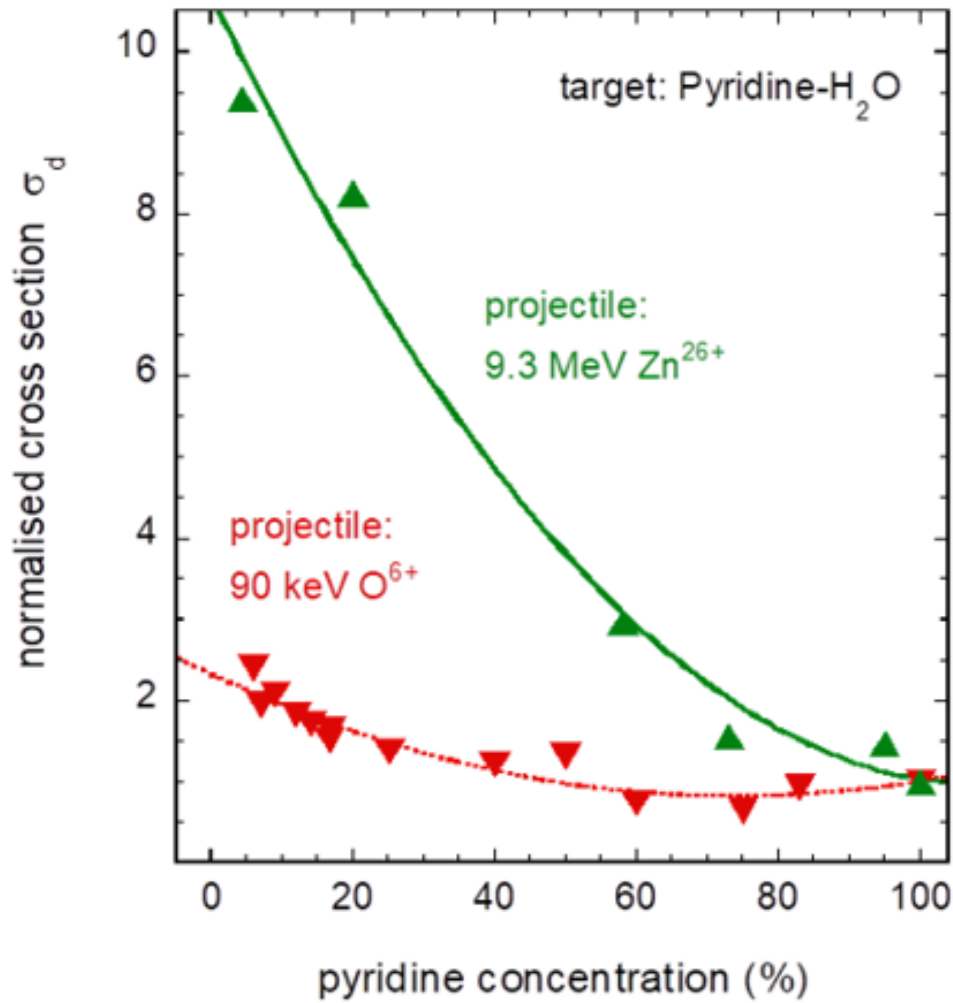


FIGURE 29 – Moyenne des sections efficaces de destruction, normalisées à $\sigma_d = 1$ pour la pyridine pure à 100 % en fonction du pourcentage de pyridine pour les ions Zn²⁶⁺ (650 MeV) et les ions O⁶⁺ (90 keV).

Ce résultat est du à la grande différence du pouvoir d'arrêt électronique dans le cas des deux projectiles. Plus l'énergie déposée localement est grande, plus la pyridine est détruite dans la matrice d'eau. Pour les projectiles à haute vitesse Zn²⁶⁺ (650 MeV), le pouvoir d'arrêt électronique S_e domine et le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n peut être négligé. Pour les projectiles O⁶⁺ (90 keV), S_e domine à l'entrée (proche de la surface), mais en ralentissant, sa contribution devient de moins en moins importante, tandis que la contribution de S_n augmente jusqu'à ce que les projectiles soient implantés.

Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus avec les acides aminés (glycine, alanine, phénylalanine) [71, 72] et les nucléobases comme la thymine [73], qui a une structure proche de la pyridine (un seul cycle aromatique). Les résultats rapportés avec la thymine montrent la même tendance que ceux observés ici avec la pyridine : la résistance aux radiations de la thymine augmente à mesure que la concentration de la thymine dans l'eau diminue [73]. Il en est de même pour la photolyse des HAPs dans la glace d'eau. La destruction des HAPs est plus efficace à des concentrations plus faibles dans une matrice d'eau [74]. Cela montre qu'un environnement aqueux modifie considérablement la résistance aux radiations de la molécule initiale.

Les dommages induits par irradiation sur les MOCs sont à la fois générés par le faisceau primaire par les effets directs : ionisations, excitations (S_e) et les déplacements par choc d'atomes (S_n). La relaxation de l'énergie déposée va générer la production des radicaux libres très réactifs qui vont induire des réactions chimiques qui vont modifier la composition moléculaire dans l'échantillon (effet indirect). Dans le cas des ions de haute énergie (Zn^{26+}), la densité locale d'énergie déposée est beaucoup plus grande. Cette différence par rapport aux ions de basse énergie (O^{6+}) peut s'expliquer par les ionisations secondaires générées par les électrons delta sur un grand rayon de trace. De plus, H_2O peut jouer le rôle d'accepteur de protons, augmentant ainsi l'efficacité des réactions chimiques après la radiolyse dans les glaces [72]. En outre, les MOCs ionisées lors d'un événement primaire peuvent avoir une probabilité plus élevée de recombinaison avec un électron d'une molécule voisine, de sorte que l'ionisation devient moins efficace à des concentrations élevées des MOCs [74].

En examinant les figures 27 et 29, on pourrait spéculer sur un minimum de la courbe à une concentration proche de 70 %. Cela pourrait être lié à cet effet de recombinaison. Cette hypothèse est soutenue par des observations avec des agrégats de nucléobases hydratés [75]. Dans ce cas les molécules environnantes ont une influence significative sur la dynamique de fragmentation. Elles assurent un effet protecteur et la fragmentation moléculaire est fortement réduite [76].

L'émission d'ions secondaires à partir de glace d'eau pure et de glace de mélange de pyridine et d'eau [77, 78] irradiés avec des projectiles O^{6+} d'énergie 90 keV a été étudiée. Les détails expérimentaux sont présentés dans la référence [77]. Les spectres de masse des ions secondaires positifs de la glace de pyridine ont montré que le pic le plus important correspond au monomère de la pyridine $m(Py) = 79$ [78]. Pour des masses plus élevées $m > m(Py)$, des agrégats de pyridine $(Py)_n$ ont été détectés jusqu'à $n=4$. Les agrégats de grandes tailles n'ont pas été observés dans le cas des glaces de mélange de pyridine et d'eau $Py-H_2O$, la pyridine étant effectivement entourée des molécules d'eau. D'autres études avec des glaces de mélanges de pyridine et d'eau à faibles concentrations de pyridine sont importantes pour bien quantifier ce phénomène.

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées sur la protonation de

la pyridine dans les agrégats d'eau en fonction du nombre de molécules d'eau liées [79, 80, 81]. Il a été montré que la protonation de la molécule de pyridine (radical pyridinyle) dans un groupe de molécules d'eau liées à l'hydrogène se produit en extrayant un ion hydrogène d'une molécule d'eau. Le résultat est un cation hydraté (PyrH^+), équilibré en charge par un groupe hydroxyl OH^- . L'efficacité de la formation du radical pyridinyle dépend du nombre de molécules d'eau. Expérimentalement, il a été démontré qu'au moins quatre molécules d'eau étaient nécessaires pour observer une molécule de pyridine protonée [80]. L'observation de la division de la molécule d'eau due à la présence d'une molécule de pyridine dans les agrégats peut également avoir des applications dans les présentes études d'irradiation des échantillons des glaces de mélange de pyridine et d'eau. Dans le cas de notre étude, le nombre de molécules d'eau environnantes est en général supérieur à 4 dans les mélanges de pyridine et d'eau. Cela entraîne aussi une grande production de radicaux OH réactifs qui vont interagir avec les molécules environnantes et contribuer à la destruction de la molécule mère la pyridine.

4.5 Radiorésistance de l'eau dans les glaces de mélanges d'eau et de pyridine

Au cours des irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions Zn^{26+} (650 MeV) et O^{6+} (90 keV), nous avons évalué la radiorésistance de la pyridine mais aussi celle de l'eau. L'évolution de l'aire de la bande d'absorption de l'eau à 3250 cm^{-1} en fonction de la fluence a été suivie pour caractériser la destruction des molécules d'eau dans les glaces de mélanges. Les valeurs de section efficaces de destruction de l'eau obtenues avec les ions Zn^{26+} sont présentées dans le tableau 10 et avec les ions O^{6+} sont présentées dans les tableaux 11a, 11b et 11c.

Pourcentage de pyridine (%)	Pourcentage d'eau (%)	Section efficace de destruction de l'eau σ_d (10^{-14} cm^2)
4.5	95.5	1.20
20	80	1.30
58	42	2.07
73	27	3.80
95	5	6.88

Tableau 10 : Valeurs du pourcentage de pyridine, de l'eau et des sections efficaces de destruction de l'eau obtenues pour les irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV.

Pourcentage de pyridine (%)	Pourcentage d'eau (%)	Section efficace de destruction σ_d (10^{-16} cm^2)
6	94	2.69
12	88	3.05
16.6	83.4	4.10
60	40	13.1

Tableau 11a : Valeurs du pourcentage de pyridine, de l'eau et des sections efficaces de destruction obtenues pour les irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV (expérience de novembre 2017).

Pourcentage de pyridine (%)	Pourcentage d'eau (%)	Section efficace de destruction σ_d (10^{-16} cm^2)
9	91	1.15
16.7	83.3	2.43
50	50	6.14
83	17	8.88

Tableau 11b : Valeurs du pourcentage de pyridine, de l'eau et des sections efficaces de destruction obtenues pour les irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau

avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV (expérience d'avril 2018).

Pourcentage de pyridine (%)	Pourcentage d'eau (%)	Section efficace de destruction $\sigma_d(10^{-16} \text{ cm}^2)$
7	93	0.25
14	86	0.52
25	75	–
40	60	1.22
75	25	5.94

Tableau 11c : Valeurs du pourcentage de pyridine, de l'eau et des sections efficaces de destruction obtenues pour les irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV (expérience de novembre 2018).

A partir du tableau 10, nous avons tracé l'évolution de la section efficace de destruction de la bande d'absorption à 3250 cm^{-1} de l'eau en fonction du pourcentage de la pyridine dans la matrice d'eau dans le cas des irradiations des mélanges avec le faisceau d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV (figure 30). La section efficace de destruction de l'eau est plus grande dans le cas des fortes concentrations de pyridine.

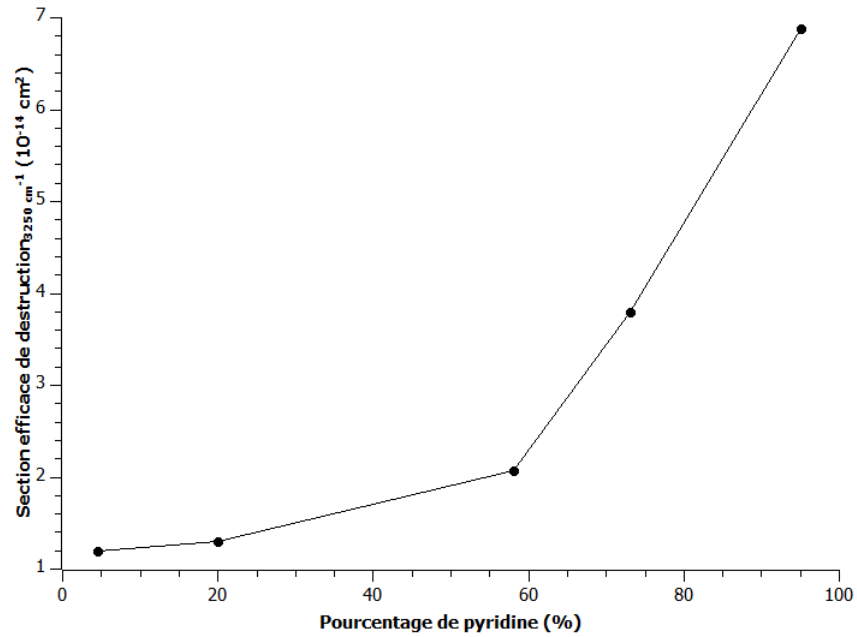


FIGURE 30 – Irradiations avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau.

De même, pour les expériences réalisées avec les faisceaux d'ions O^{6+} d'énergie 90 keV, l'évolution de la section efficace de destruction de la bande d'absorption à 3250 cm^{-1} en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau a été tracée (figures 31, 32 et 33). La section efficace de destruction de l'eau est aussi plus grande dans le cas des fortes concentrations de pyridine dans la glace d'eau pour les ions de basse énergie O^{6+} . Dans le cas des fortes concentrations d'eau dans le mélange de Py- H_2O , la production des radicaux OH^- est plus importante. Ces radicaux vont réagir avec les molécules environnantes. Il est à noter que les sections efficaces de destruction de l'eau sont un ordre de grandeur moins importantes que les sections efficaces de destruction de la pyridine.

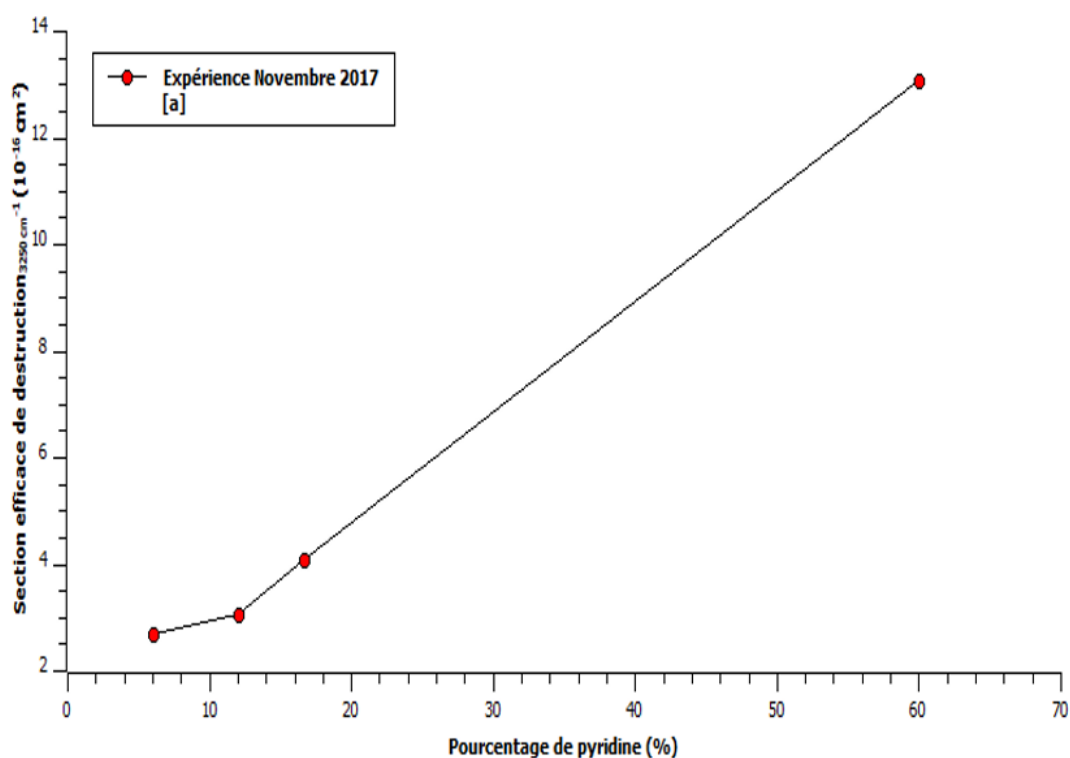


FIGURE 31 – Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau (expérience de Novembre 2017).

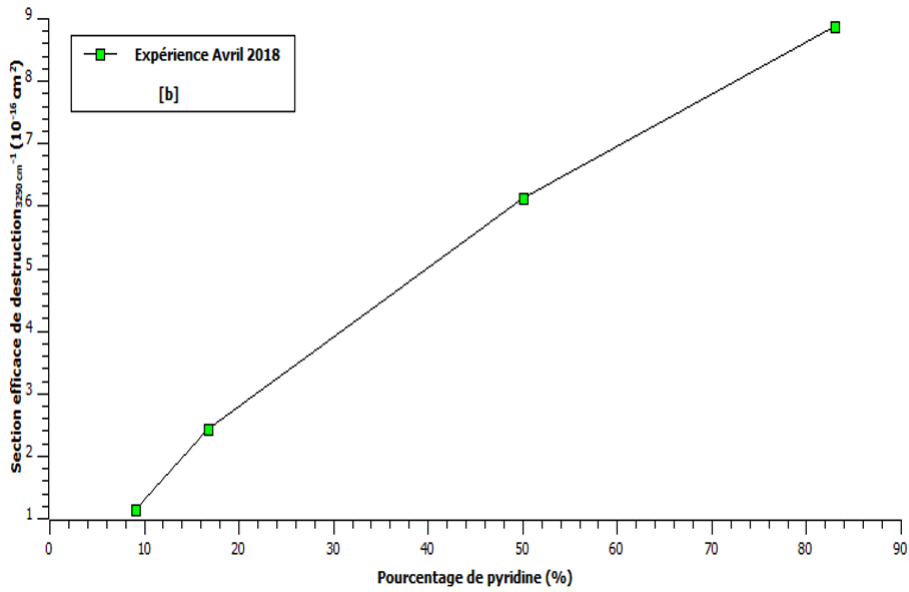


FIGURE 32 – Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d’eau avec les ions O^{6+} d’énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l’eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d’eau (expérience Avril 2018).

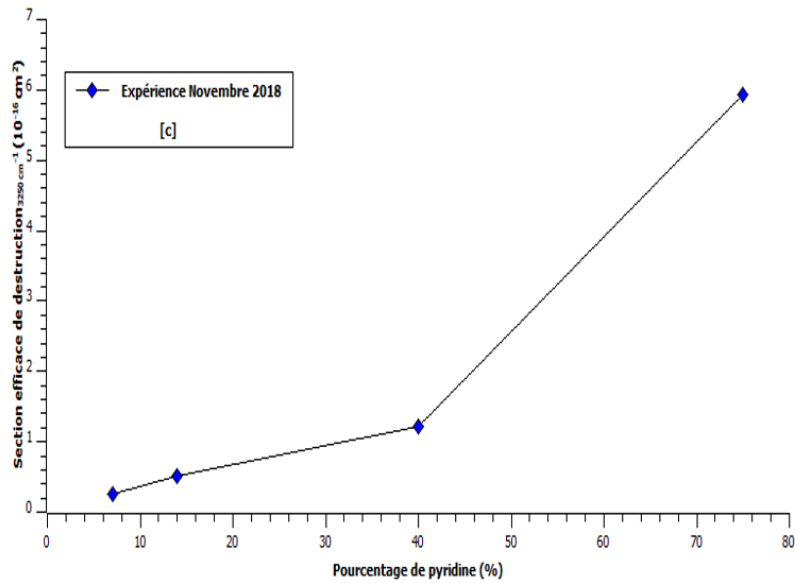


FIGURE 33 – Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d’eau avec les ions O^{6+} d’énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l’eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d’eau (expérience de Novembre 2018).

4.6 Formation de nouvelles molécules au cours des irradiations de la pyridine pure et des mélanges de pyridine et d'eau à 12 K

Au cours des irradiations avec les faisceaux d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV et O^{6+} d'énergie 90 keV des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau à 12 K, nous avons observé une décroissance des bandes relatives à la pyridine. Nous avons également observé l'apparition de nombreuses bandes d'absorption, montrant ainsi la production de nouvelles molécules. Certaines de ces molécules sont formées à partir de la radiolyse des molécules d'eau et de pyridine. D'autres proviennent de la contamination surfacique du gaz résiduel.

Nous avons observé, dans le domaine spectral de 1800 à 3700 cm^{-1} , de nouvelles bandes émergentes à 2097 cm^{-1} , 2137 cm^{-1} , 2170 cm^{-1} , 2252 cm^{-1} , 2256 cm^{-1} , 2264 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 3756 cm^{-1} et 3657 cm^{-1} . Toutes ces nouvelles bandes ont été observées à la fois dans le cas des ions projectiles O^{6+} et des ions Zn^{26+} . La présence des molécules d'eau se traduit par l'apparition des molécules contenant des atomes d'oxygène comme le CO (2137 cm^{-1}) [67], le CO_2 (2350 cm^{-1}) [67], l'ion cyanate OCN^- (2170 cm^{-1}) [82, 83], l'acide isocyanique HNCO (2252 cm^{-1}) [84, 85] et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (2850 cm^{-1}). La formation du cyanure d'hydrogène HCN (2097 cm^{-1}) et d'ions CN^- (2087 cm^{-1}) proviennent directement de la destruction de la pyridine [17, 82]. Les bandes à 2256 cm^{-1} et 2264 cm^{-1} sont associées aux vibrations des liaisons triples CN ou NC .

Dans le cas de l'analyse de nos expériences par spectroscopie infrarouge, nous observons principalement une production importante de CO et CO_2 . Nous avons tracé l'évolution de la densité de colonne du CO_2 et CO en fonction de la fluence pour les irradiations des glaces de mélanges à différentes concentrations avec les faisceaux d'ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV (figures 34, 35, 36) et O^{6+} d'énergie 90 keV (figure 37). La production de CO est plus importante que celle du CO_2 pour les deux ions projectiles O^{6+} et Zn^{26+} .

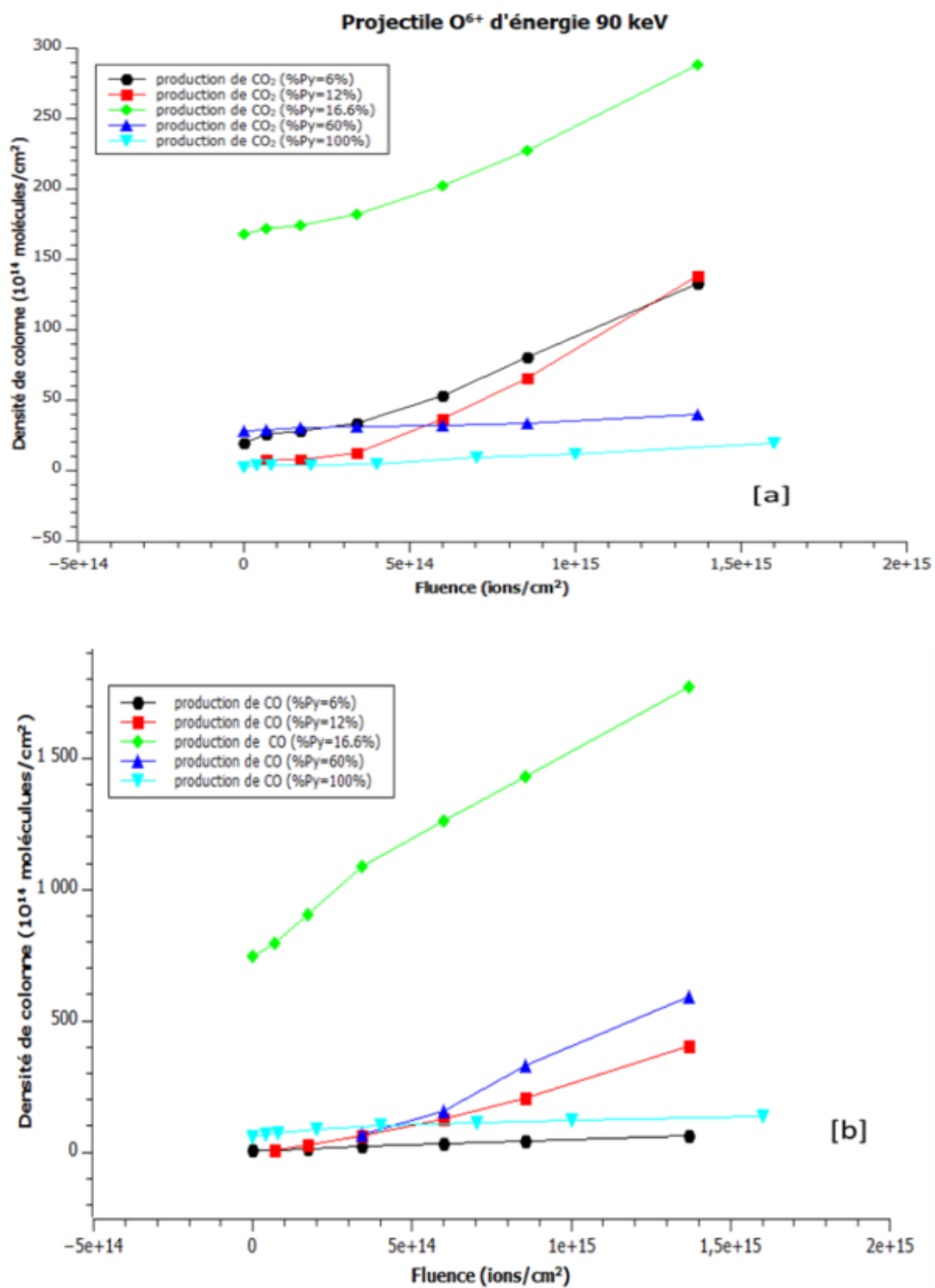


FIGURE 34 – Évolution de la densité de colonne du CO_2 et du CO produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2017 ([a] et [b]).

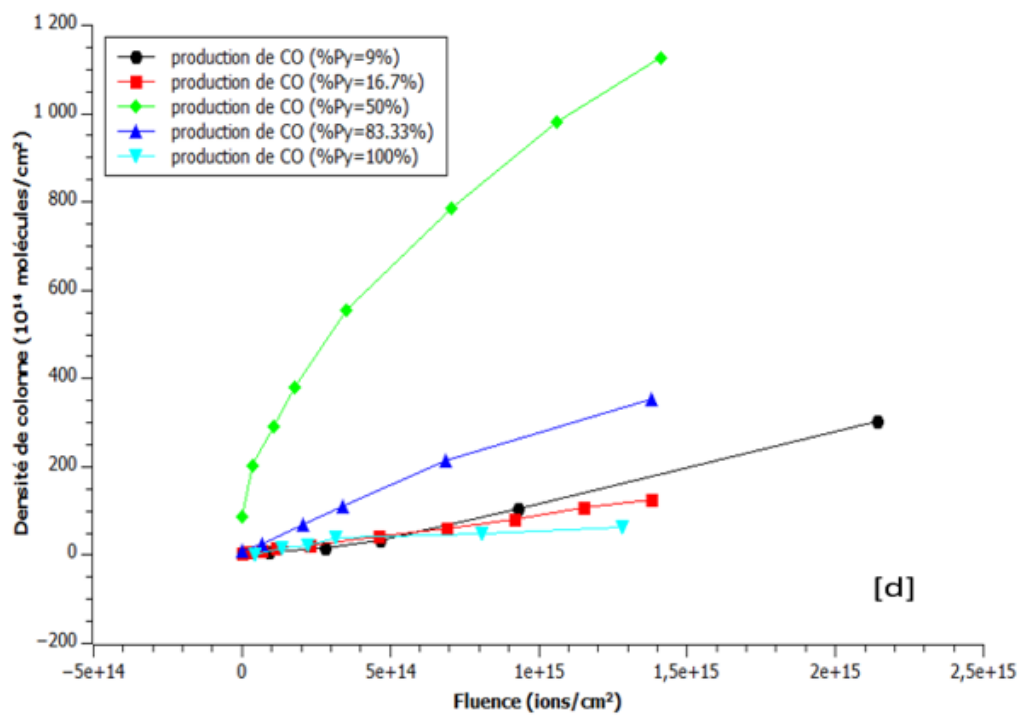
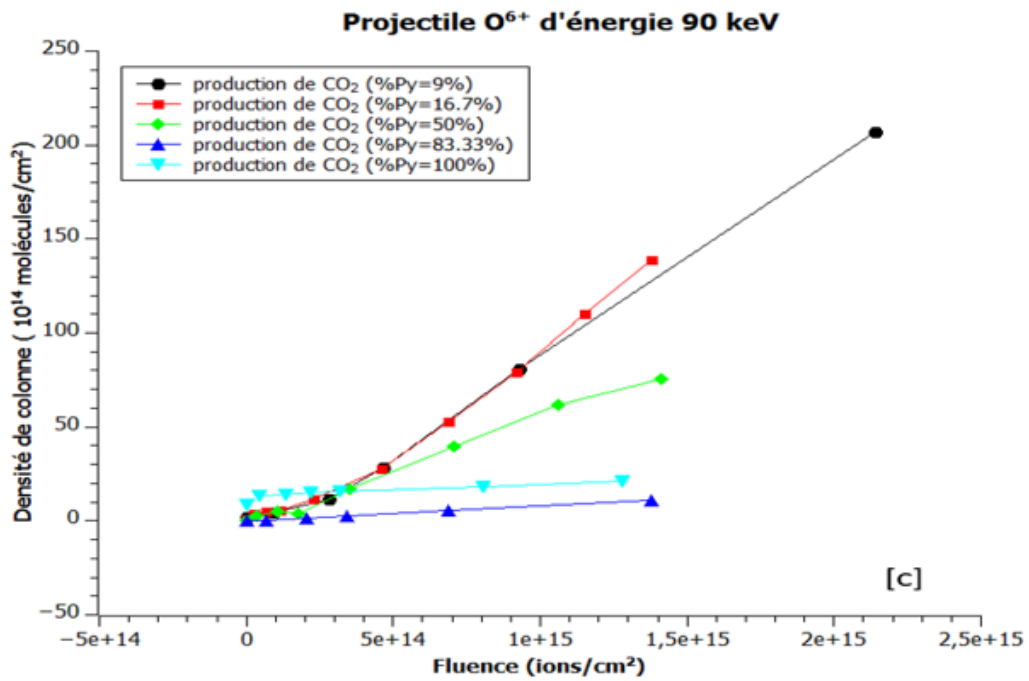


FIGURE 35 – Évolution de la densité de colonne du CO_2 et du CO produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Avril 2018 ([c] et [d]).

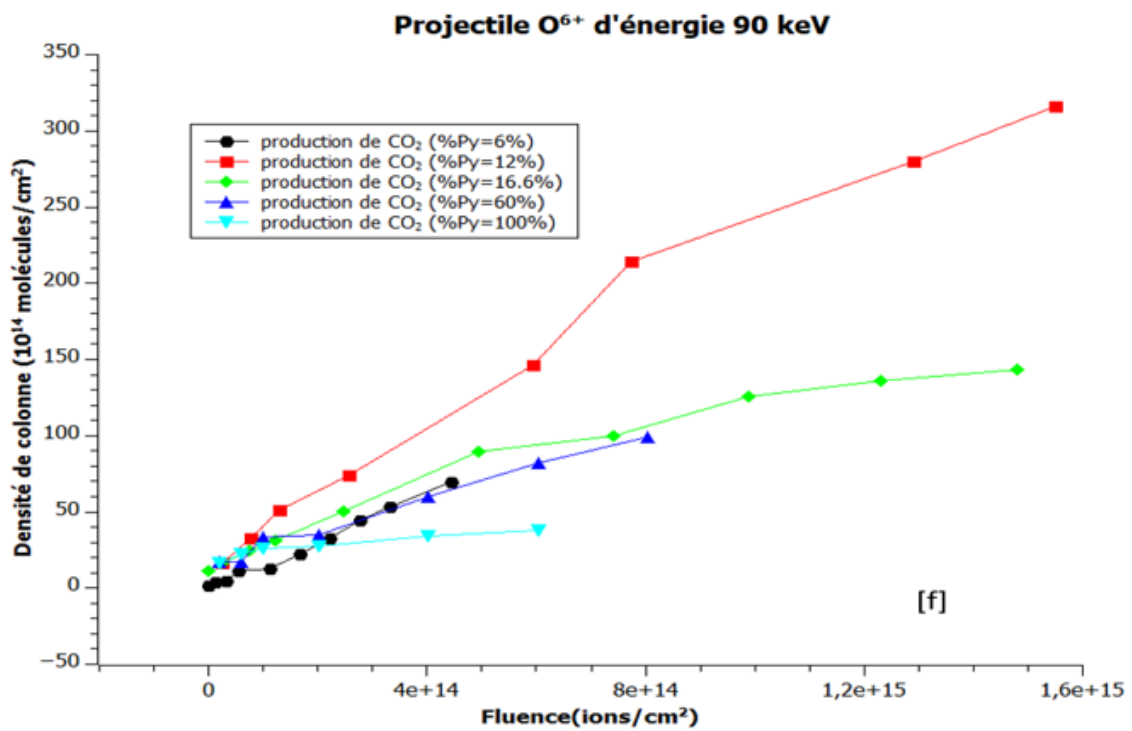
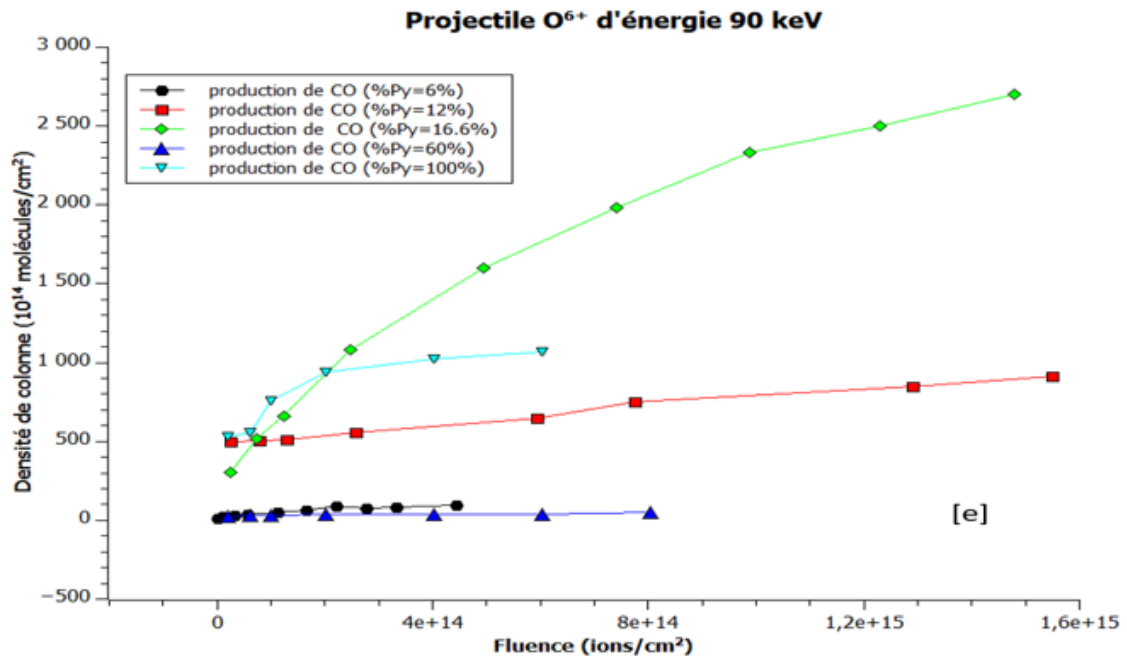


FIGURE 36 – Évolution de la densité de colonne du *CO* et du *CO₂* produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O⁶⁺ d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2018 ([e] et [f]).

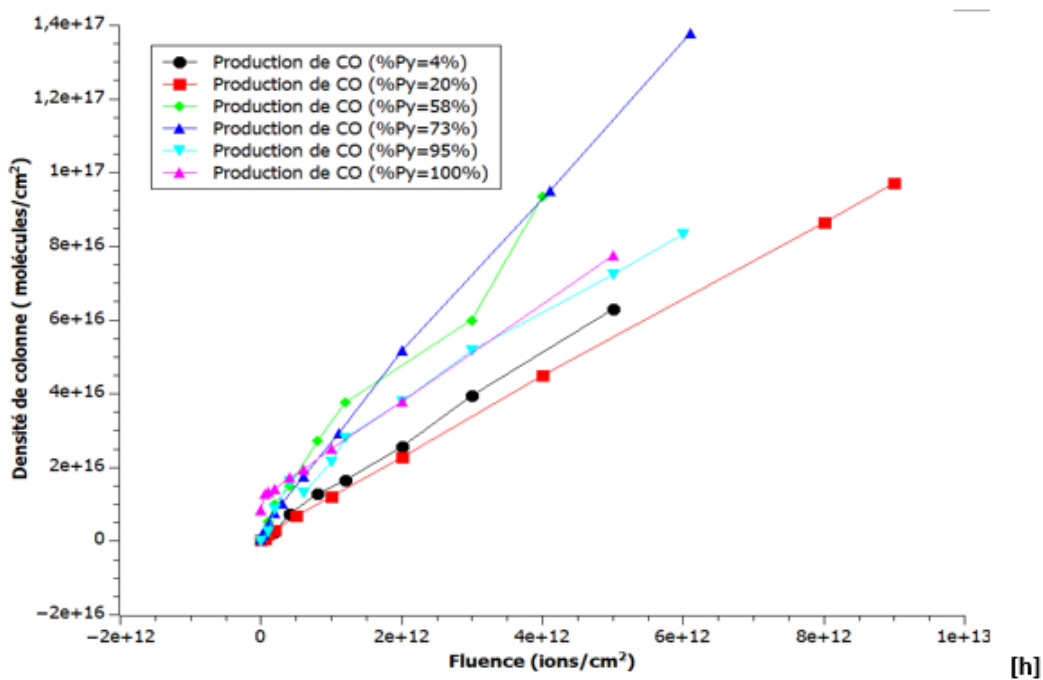
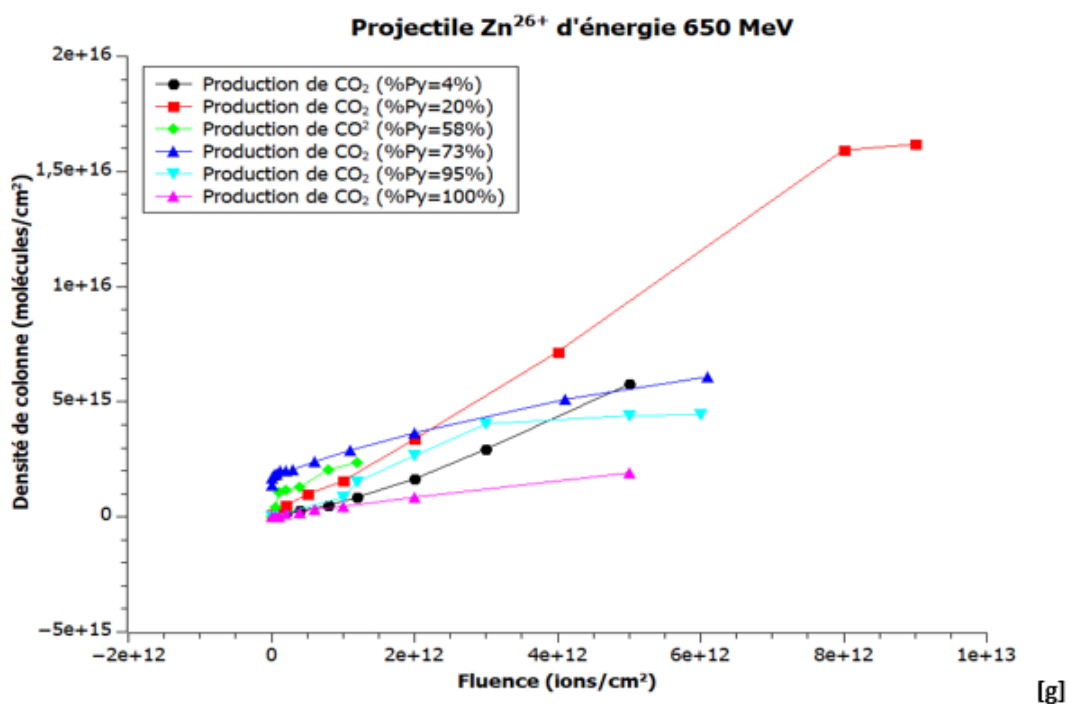


FIGURE 37 – Évolution de la densité de colonne du CO₂) et du CO produits au cours des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions Zn²⁶⁺ d'énergie 650 MeV réalisées en juillet 2019 ([g] et [h]).

Les molécules de CO et CO_2 sont produites à partir de la destruction des molécules de pyridine et des molécules d'eau. La production de CO et de CO_2 dépend donc et de la section efficace de destruction de la pyridine et de celle l'eau. Cette production varie en fonction de la concentration du mélange de pyridine et d'eau. La détermination des sections efficaces de destruction et de formation du CO est couplée à celle du CO_2 . En vue de cette analyse complexe, il serait nécessaire d'effectuer des expériences et analyses complémentaires sur ces molécules.

5 Radiorésistance des molécules organiques complexes en fonction de la température : cas de l'adénine et de la cytosine

La détection des nucléobases dans les météorites carbonées sur Terre [2] est une indication de l'existence de cette classe de molécule dans l'espace. On retrouve une large gamme de températures en fonction des différentes régions de l'espace. Dans les nuages moléculaires denses, on peut avoir des températures aussi basses que 10 K. Dans le système solaire, la gamme des températures observée est très large, passant de moins de 30 K sur les objets du système solaire extérieur à environ 300 K sur Terre. Nous avons effectué des études sur la radiorésistance des nucléobases cytosine (un cycle aromatique) et adénine (deux cycles aromatiques) en phase solide en fonction de la température. Les résultats obtenus sur les irradiations de ces nucléobases en fonction de la température permettront d'apporter des perspectives dans les domaines de l'astrophysique, de l'exobiologie mais aussi dans le domaine médical.

5.1 Radioresistance de la Cytosine en fonction de la température

La cytosine de formule $C_4H_5N_3O$ (figure 38) est une nucléobase constituée d'un seul hétérocycle appartenant à la famille des pyrimidines. Elle participe à la formation de la cytidine que l'on retrouve dans la composition de l'ADN et l'ARN par exemple. A température ambiante, la cytosine que nous avons utilisé se présente sous forme d'une poudre blanche.

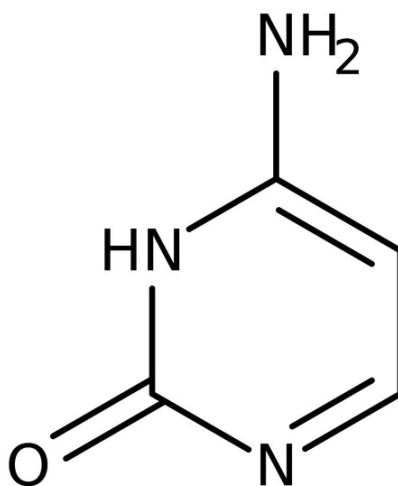


FIGURE 38 – Structure moléculaire de la cytosine.

5.1.1 Préparation et irradiation des échantillons

Principalement, deux techniques sont utilisées pour préparer des films de nucléobases en phase solide : la première consiste à sublimer la poudre de la nucléobase sur un substrat à l'aide d'un four. La seconde consiste à préparer une solution d'éthanol et d'eau contenant la nucléobase. Cette solution est ensuite déposée sur un substrat de ZnSe. Dans le cas de l'élaboration de nos échantillons de cytosine et d'adénine, nous avons utilisé la deuxième technique.

Pour préparer les films de cytosine, nous avons d'abord dissout de la poudre de cytosine (≥ 99 % pure) achetée auprès de "Sigma Aldrich" dans une solution de 100 ml d'éthanol et d'eau (60,8 % d'éthanol dans l'eau) pour une concentration de 1.5 mg/ml de cytosine. Ensuite, la solution a été déposée dans un bac à ultrasons pendant une vingtaine de minutes jusqu'à dissolution complète de toute la poudre. La solution ainsi obtenue a été déposée goutte à goutte à l'aide d'une pipette sur une fenêtre de ZnSe chauffées à 100°C jusqu'à évaporation complète du solvant et l'obtention d'un film de cytosine.

La figure 39 présente le spectre d'absorption infrarouge de la cytosine à 12 K. La large bande d'absorption située dans le domaine spectral de 2000 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} est appelée bande χ . Cette région caractérise les modes de vibration des liaisons $C-H$ et $N-H$. C'est à partir de cette bande que l'on peut déterminer la densité de colonne et l'épaisseur du film de cytosine. Le tableau 12 présente les positions des bandes d'absorption et leurs modes de vibration correspondants observés par Mohamed [86] et G.Muniz [60]. Nos échantillons de cytosine élaborés sont des films granuleux et les différentes bandes d'absorption observées correspondent en tout aux bandes observées par G.Muniz (grainy)[60]. Il existe une relation linéaire entre l'épaisseur (d) des échantillons de films de cytosine et l'aire de la bande large χ . Pour déterminer la densité de colonne du film de cytosine, nous avons utilisé la valeur de la A_{value} de la bande χ déterminée par G.Muniz [60].

Au GSI (Darmstadt, Allemagne) nos films de cytosine ont été irradiés avec les ions $^{48}\text{Ca}^{19+}$ d'énergie 230 MeV à différentes températures à deux dates distinctes :

- En Avril 2019 où les films de cytosine ont été irradiés à trois températures : 17 K, 100 K et 300 K.
- en Février 2020 où les films de cytosine ont été irradiés à six températures : 50 K, 150 K, 195 K, 250 K, 290 K et 335 K.

L'objectif de nos expériences sur la cytosine est de vérifier s'il existe une dépendance entre la température et la radiolyse de la cytosine face au rayonnement.

ν_1	Assignment	Definition	(Mohamed et al. 1986)	Grainy cytosine (Muniz 2017 and this work)	Film cytosine
	NH_2	anti-symmetric stretching	3384	3381	3381
				3346	3349sh
	NH_2	symmetric stretching	3180	3170	3173
			2840	2840	2840
	CH	stretching	2796	2793	2794
	CH	stretching	2690	2686	2688
	NH_2	Bending	1705	1703	
	C_2O	stretching	1667	1660	1658
					1627
	$C_5=C_6$	stretching	1616	1614	1615sh
	NH	bending in plane	1540	1539	1538
	$C_4=N_3$ and C_4-N_4	stretching	1505	1508	1506
	C_4-N_3 and C_2-N_3	stretching	1469	1469	1463
	$C=C-H$	bending	1366	1366	1365
	C_2-N_1 and C_6-N_1	stretching	1280	1277	1276
	C_4-N_4	Stretching	1240	1242	1235
	C-O	stretching	1155	1154	1157
	NH_2	rocking mode	1100		1100
	N_1-C_6-H	Bending in plane	1012	1011	1010
	C_4-C_5-H	Bending in plane	995	996	993
	C_4-C_5	Stretching	966	967	961
	NH	bending	822	820	825
	Ring	Stretching breathing mode	794	793	794
			783	781	781
			758	762	
	$C_5-C_4-N_4$	bending	700	700	703

Tableau 12 : Identification des groupes fonctionnels et des modes de vibrations associés aux différentes bandes d'absorption de la cytosine [60, 86].

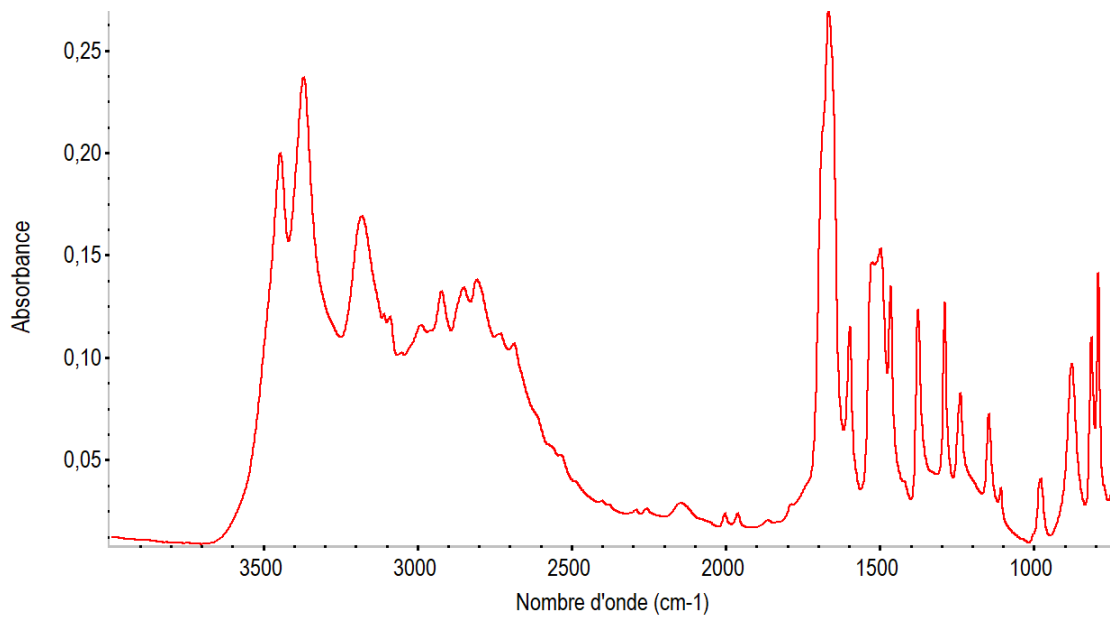


FIGURE 39 – Spectre d'absorption infrarouge de la cytosine à 20 K .

5.1.2 Résultats des irradiations de la Cytosine

5.1.2.1 Compaction

Nos films de cytosine ont été irradiés avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes températures. La figure 40 montre l'évolution de l'aire de la bande à 1360 cm^{-1} de la cytosine irradiée à 295 K. Sur cette figure, on observe une légère augmentation de l'aire de la bande d'absorption au début de l'irradiation, puis une diminution de façon exponentielle pour des fluences supérieures à 10^{11} ions/cm^2 (dose locale déposée de 0.59 eV). Un tel comportement a également été observé dans les glaces de H_2O et de CO_2 [49, 50, 87]. Cette augmentation est associée au phénomène de compaction de la cytosine. La diminution de l'aire de bande pour des doses locales supérieures à 0.59 eV molécules⁻¹ correspond à la destruction des molécules de cytosine. La compaction du film de cytosine que nous avons observé au cours de nos expériences, est un phénomène qui se produit à basse fluence et à faible énergie déposée. La détermination de la section efficace de destruction de la cytosine se fait dans le régime de fluence après compaction du film.

Dans la figure 40, la courbe d'ajustement de l'aire de la bande en fonction de la fluence a été obtenue avec l'équation 19 ($A = A_0 e^{-\sigma_d F}$) dans le régime des fluences supérieures à 10^{11} ions/cm².

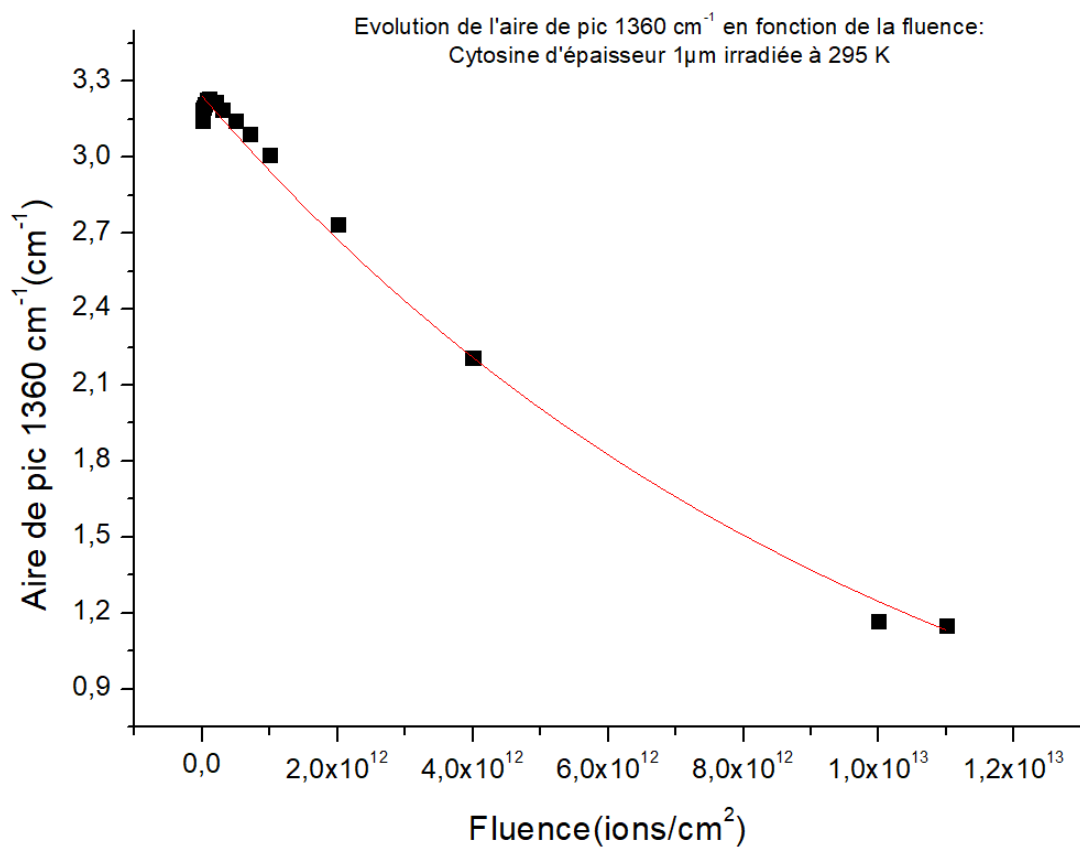


FIGURE 40 – Évolution de l'aire de la bande d'absorption de la cytosine à 1360 cm⁻¹ durant l'irradiation avec les ions Ca¹⁹⁺ d'énergie 230 MeV à 295 K.

5.1.2.2 Irradiations de la cytosine en fonction de la température : résultats

Dans cette partie, nous allons déterminer la section efficace de destruction de la cytosine en fonction de la température. La figure 41 montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouges d'un film de cytosine irradié à 100K avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV. Durant l'irradiation des films de cytosine à différentes températures, on observe non seulement la diminution des aires des différentes bandes d'absorption en fonction de la fluence mais aussi l'apparition de nouvelles bandes qui émergent clairement entre 2000 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} .

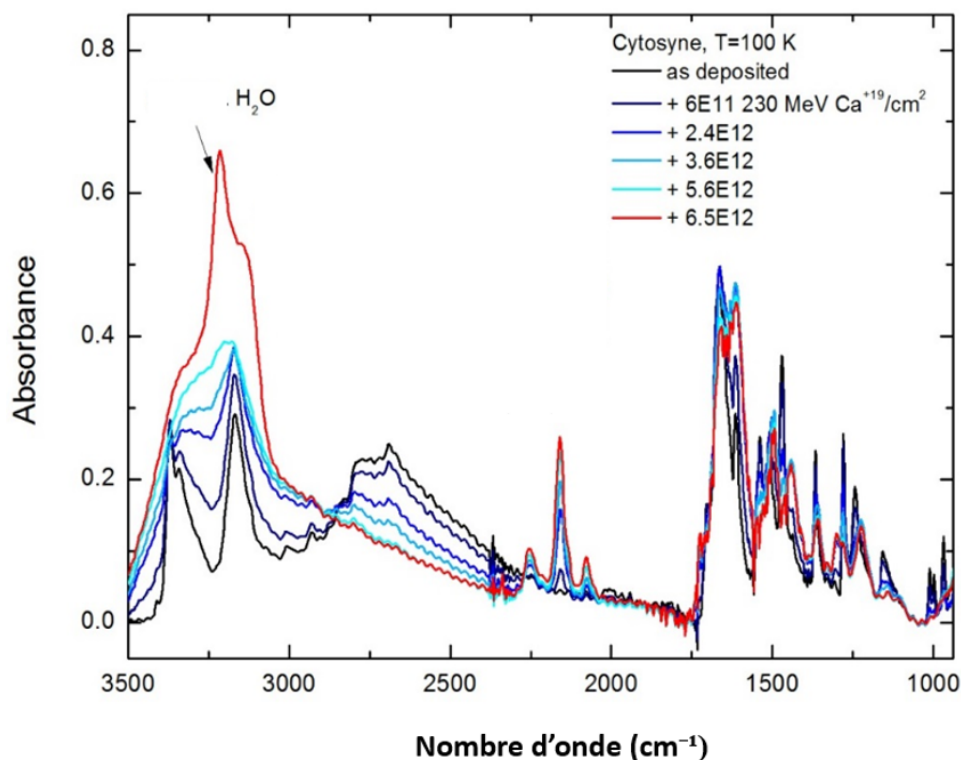


FIGURE 41 – Spectres de la cytosine irradiée à 100 K avec les ion Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences.

Pour caractériser la destruction de la cytosine à différentes températures, nous avons suivi l'évolution des aires des bandes d'absorption à 1360 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} en fonction de la fluence. Nous avons porté notre attention sur ces bandes car elles ne se superposent pas avec les bandes des contaminants provenant du gaz résiduel (H_2O et CO_2) et avec les nouvelles bandes d'absorption associées aux molécules produites lors de l'irradiation.

Pour évaluer les sections efficaces de destruction, nous avons ajusté les aires des différentes bandes de la cytosine à l'aide de l'équation 19 ($A = A_0 e^{-\sigma_d F}$) pour des fluences supérieures à 10^{11} ions/cm².

La figure 42 montre l'évolution de l'aire de la bande à 1280 cm⁻¹ en fonction de la fluence des ions Ca¹⁹⁺ d'énergie 230 MeV à trois températures (17 K, 100 K et 300 K) pour les expériences réalisées en avril 2019 au GSI. L'aire de la bande en fonction de la fluence diminue plus rapidement à 17 K et 100 K qu'à 300 K. La courbe à 300 K montre un comportement atypique au delà de $2 \cdot 10^{12}$ ions/cm². Ce comportement peut être expliquée par l'évolution des conditions d'irradiation au cours de la nuit (évolution du background, de la dosimétrie). La procédure d'ajustement ayant été normalisées entre 10^{11} ions/cm² à $2 \cdot 10^{12}$ ions/cm², cela n'a pas eu d'incidence sur la détermination de la section efficace de destruction de la cytosine.

Néanmoins, à la vue de ces résultats, nous avons décidé d'effectuer une nouvelle campagne d'expériences (Février 2020) afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats et d'obtenir des résultats pour un plus grand nombre de températures.

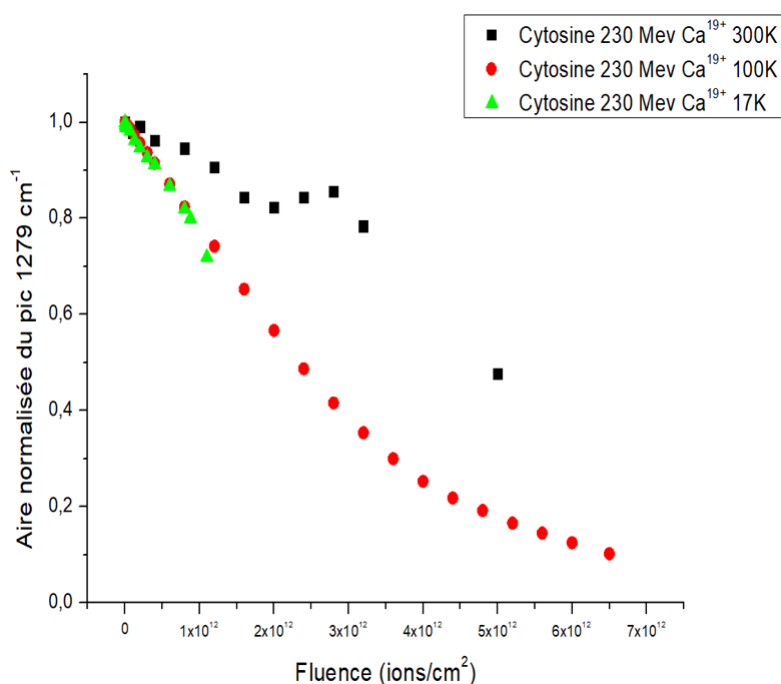


FIGURE 42 – Évolution de l'aire de bande 1280 cm⁻¹ de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en avril 2019).

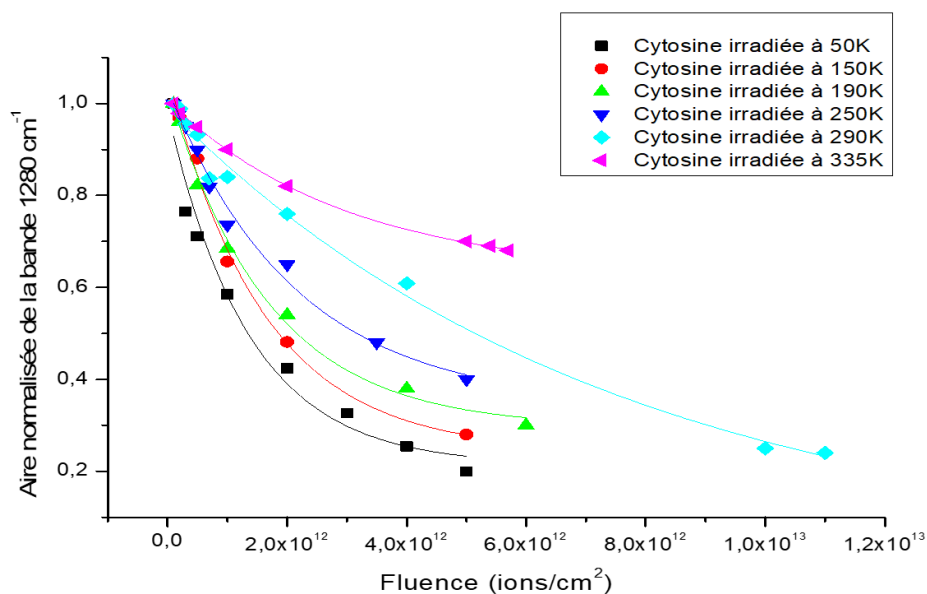


FIGURE 43 – Évolution de l'aire de bande 1280 cm⁻¹ de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en février 2020).

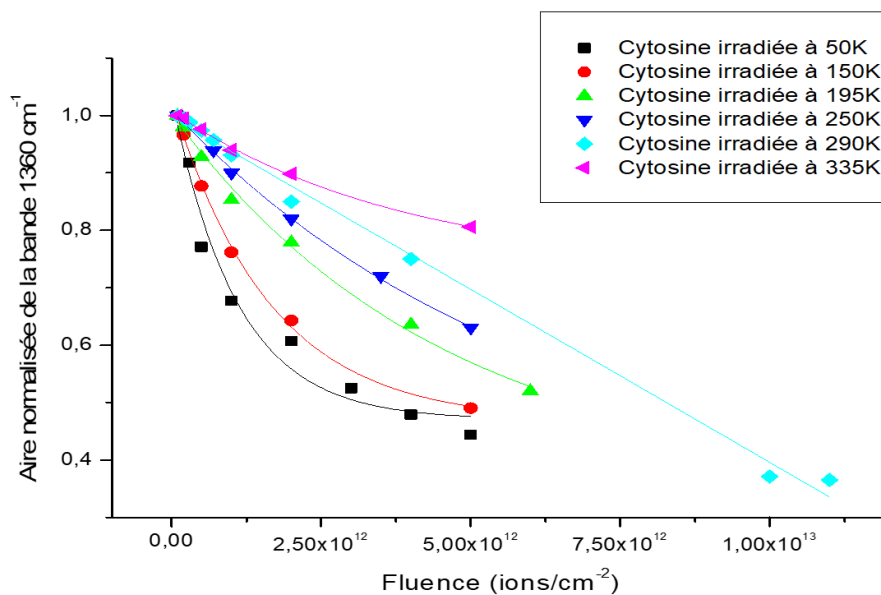


FIGURE 44 – Évolution de l'aire de bande 1360 cm⁻¹ de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en février 2020).

Les résultats de cette seconde campagne d'expérience au GSI sont présentés dans les figures 43 et 44. Elles montrent respectivement l'évolution des aire des bandes à 1280 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} en fonction de la fluence des ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes températures pour les expériences réalisées en Février 2020. Les résultats de la précédente expérience (Avril 2019) sont confirmés : l'aire des différentes bandes diminuent plus rapidement pour les basses températures. Ce comportement est observé dans tous les cas de figures. Quatre bandes supplémentaires (1100 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 1667 cm^{-1} et 1703 cm^{-1}) de la cytosine ont également été analysées pour les expériences de Avril 2019 et Février 2020. Les résultats associés à ces quatre bandes sont présentés en annexe 8.3. L'évolution de toutes les bandes montre le même comportement.

Les sections efficaces de destruction ont été déterminées pour les différentes bandes étudiées à l'aide de l'équation 19 ($A = A_0 e^{-\sigma_d F}$). Le tableau 13 présente les valeurs des sections efficace de destruction des bandes à 1240 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la température. Les valeurs de sections efficaces de destruction des trois bandes sont clairement plus grandes à basse température.

Température (K)	Bande 1240 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{ cm}^2)$	Bande 1280 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{ cm}^2)$	Bande 1360 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{ cm}^2)$
17	4.85 ± 0.15	6.35 ± 0.10	9.69 ± 0.13
50	3.18 ± 0.15	5.07 ± 0.45	4.27 ± 0.14
100	1.91 ± 0.10	2.36 ± 0.14	3.12 ± 0.37
150	1.40 ± 0.13	2.24 ± 0.08	2.57 ± 0.10
195	1.21 ± 0.12	2.14 ± 0.50	1.95 ± 0.45
250	1.14 ± 0.05	1.44 ± 0.07	1.22 ± 0.06
290	0.69 ± 0.02	1.36 ± 0.03	0.95 ± 0.02
300	0.80 ± 0.15	0.90 ± 0.09	0.83 ± 0.07
335	0.47 ± 0.02	0.92 ± 0.04	0.87 ± 0.03

Tableau 13 : Valeurs des sections efficaces de destruction des bandes d'absorption à 1240 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} de la cytosine irradié avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV pour différentes températures.

Nous avons également calculé la moyenne des sections efficaces de destruction de la cytosine en fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 14. La moyenne des sections efficaces de destruction de la cytosine est plus grande à 17 K. La moyenne de sections efficaces de destruction diminue lorsque la température augmente.

Température (K)	Moyenne des section efficaces de destruction $\sigma_{d moy}$ (10^{-13} cm ²)
17	6.96 ± 0.19
50	4.17 ± 0.37
100	2.46 ± 0.30
150	2.07 ± 0.15
195	1.77 ± 0.53
250	1.27 ± 0.06
290	1.00 ± 0.02
300	0.84 ± 0.10
335	0.75 ± 0.03

Tableau 14 : Valeurs de la moyenne des sections efficaces de destruction des bandes d'absorption de la cytosine obtenues pour différentes températures avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV.

A partir des informations des tableaux 13 et 14, nous avons tracé l'évolution de la section efficace de destruction des différentes bandes et la moyenne des sections efficaces de destruction. La figure 45 montre l'évolution des sections efficaces de destruction pour les trois différentes bandes de la cytosine en fonction de la température et la figure 46 montre l'évolution de la moyenne des sections efficaces de destruction. Dans ces deux cas de figures, la tendance observée est la même : les sections efficaces de destruction des bandes individuelles et la moyenne de section efficace de destruction diminuent fortement en fonction de la température.

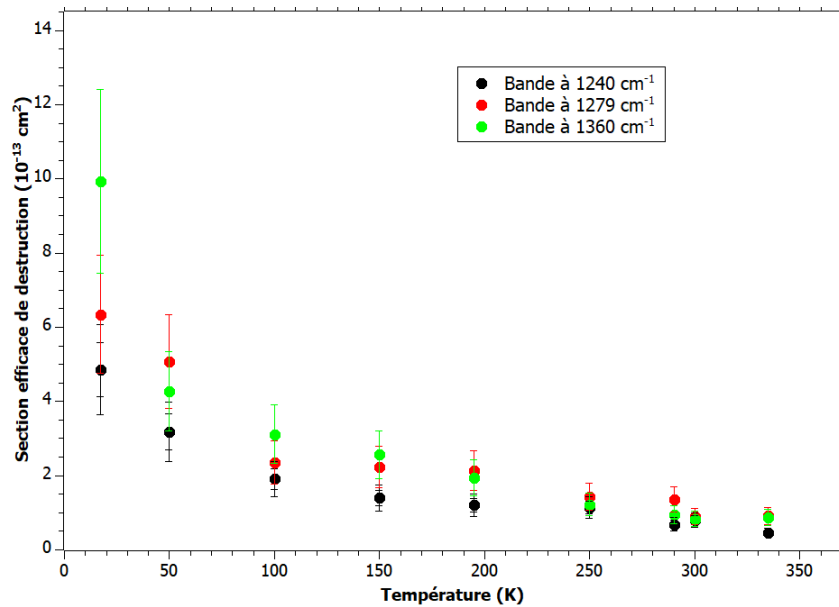


FIGURE 45 – Évolution des sections efficaces de destruction des bandes 1240 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la température.

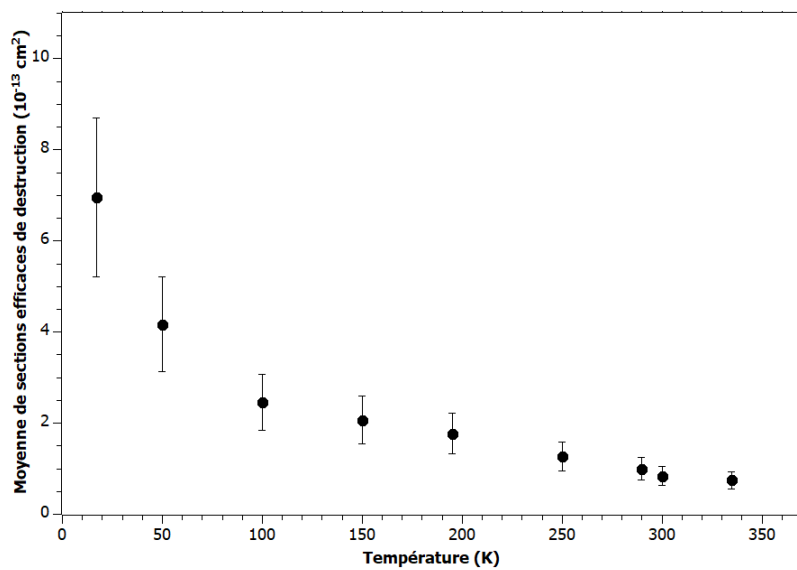


FIGURE 46 – Évolution de la moyenne des section efficace de destruction de la cytosine en fonction de la température.

5.1.2.3 Formation de nouvelles molécules au cours des irradiations des films de cytosine en fonction de la température

Au cours des irradiations de films de cytosine avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV en fonction de la température, nous avons observé l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. Les figures 47 et 48 montrent respectivement l'évolution des bandes d'absorption de la cytosine irradiée à 290 K et à 17 K. Nous observons dans la région de 2400 à 2000 cm^{-1} des bandes émergentes à 2340 cm^{-1} , à 2258 cm^{-1} , à 2165 cm^{-1} , à 2140 cm^{-1} , à 2095 cm^{-1} et à 2080 cm^{-1} .

Les bandes à 2095 cm^{-1} et à 2080 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement au cyanure d'hydrogène HCN et d'ions cyanure CN^- [17, 82, 88]. La bande à 2140 cm^{-1} peut être attribuée au CO [53], la bande à 2165 cm^{-1} au OCN^- [82, 83]. La bande à 2258 cm^{-1} peut être attribuée au HNCO [85, 84]. La faible bande à 2340 cm^{-1} quand à elle peut être attribuée au CO_2 . En outre, nous avons également observés des bandes peu intenses émergentes vers 1720 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être identifiées comme étant du H_2CO (formaldéhyde). Dans la figure 48, on voit les bandes de CO et CO_2 à basse température contrairement aux hautes températures (figure 47).

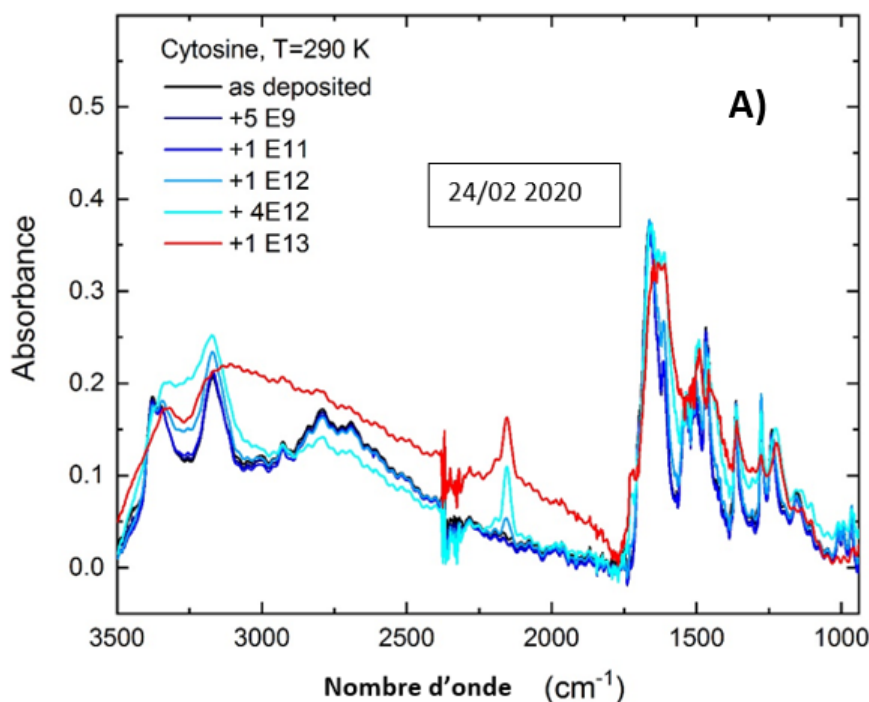


FIGURE 47 – Spectres de la cytosine irradiée à 295 K avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences.

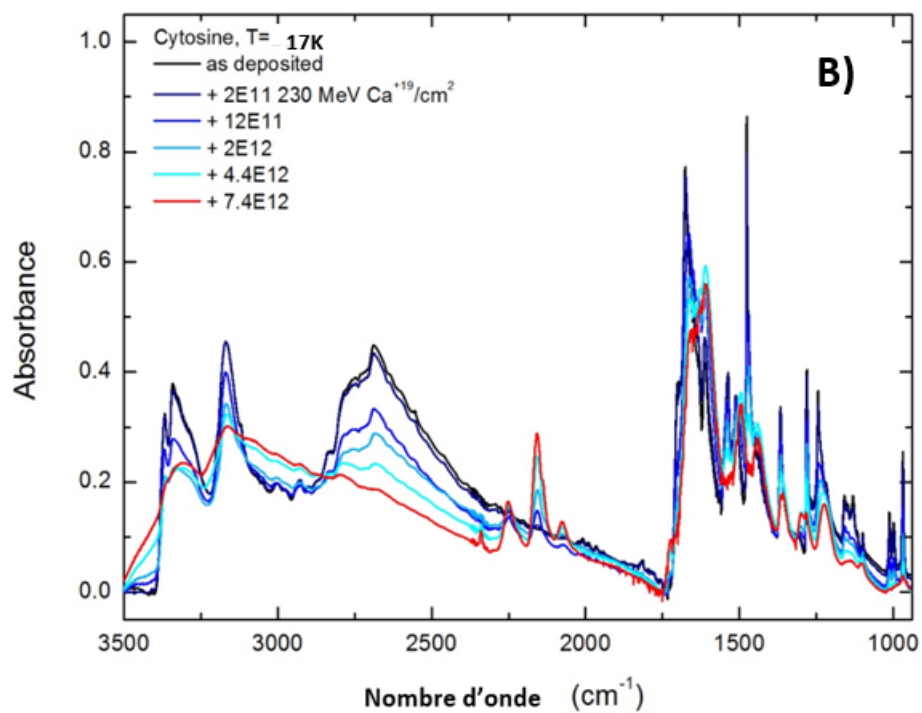


FIGURE 48 – Spectres de la cytosine irradiée à 17 K avec les ions Ca¹⁹⁺ d'énergie 230 MeV à différentes fluences.

5.2 Radiorésistance de l'adénine en fonction de la température

L'adénine de formule $C_5H_5N_5$ (figure 49) est une nucléobase constituée de deux cycles appartenant à la famille des purines. On la retrouve dans la structure de certaines biomolécules importantes telles que l'ADN, l'ARN et l'ATP. L'étude de l'adénine vient compléter celle de la cytosine (pyrimidine, un cycle) afin de vérifier si l'on observe le même comportement de la destruction de la nucléobase en fonction de la température. Cela permet aussi d'étudier l'effet de la structure aromatique sur la destruction des nucléobases.

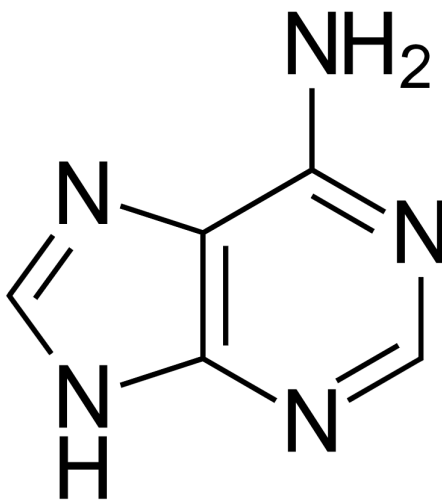


FIGURE 49 – Structure moléculaire de l'adénine.

5.2.1 Préparation et irradiation des échantillons

Le principe d'élaboration des échantillons de films est le même que pour celui de la cytosine. De la poudre d'adénine (≥ 99 % de pureté) achetée auprès de "Sigma Aldrich" a été dissoute dans une solution de 100 ml d'éthanol et d'eau (60,8 % d'éthanol dans l'eau). La concentration de l'adénine dans la solution est de 1.0mg/ml [60]. Le tube contenant la solution a été déposée dans un bac à ultrason pendant une vingtaine de minute jusqu'à dissolution complète de toute la poudre. Puis, la solution a été déposée goutte à goutte à l'aide d'une pipette sur les fenêtres de ZnSe chauffées à 100 °C jusqu'à évaporation complète du solvant et l'obtention d'un film d'adénine.

La figure 50 montre un spectre d'absorption infrarouge d'adénine à 20 K. La large bande d'absorption de l'adénine située dans le domaine spectral de 2000 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} est appelée bande α . C'est à partir de cette bande que l'on peut déterminer la densité de colonne de l'adénine et donc d'estimer l'épaisseur de l'échantillon élaboré [89]. Nous

avons utilisé la A_{value} de la bande α déterminée par G.Muniz dans le cadre de sa thèse [60] pour calculer la densité de colonne de l'échantillon et estimer son épaisseur.

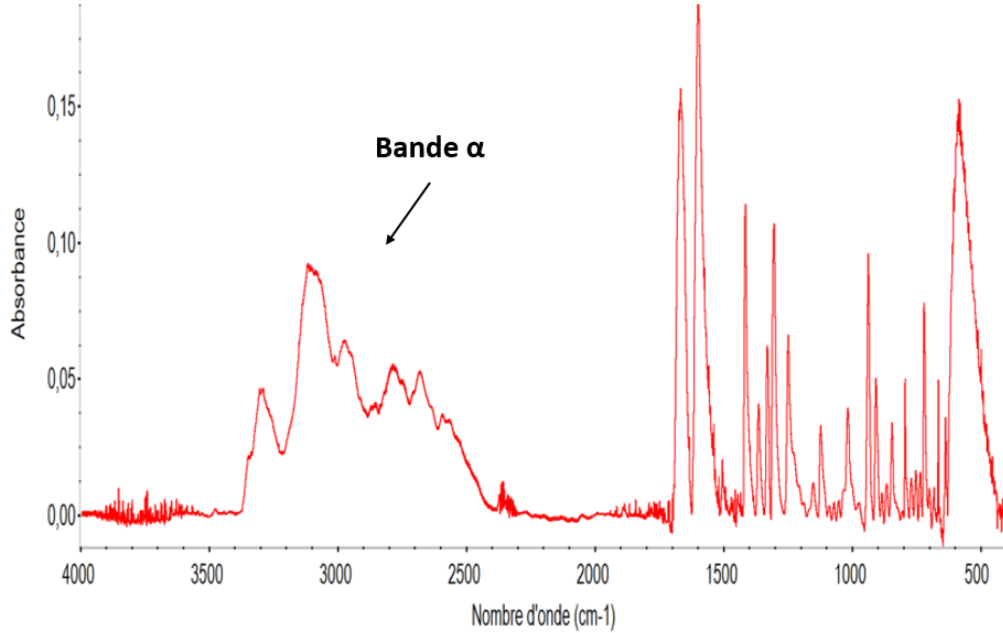


FIGURE 50 – Spectre d'absorption infrarouge de l'adénine à 20 K.

Le tableau 15 présente les positions des bandes d'absorption et leurs modes de vibration de l'adénine observées par Mohamed [90], Saiagh [89] et par G.Muniz pour les films granuleux "grainy" et les films homogènes [60]). Dans le cadre de cette thèse, les échantillons d'adénine élaborés sont des films granuleux et il ya un bon accord avec les différentes bandes d'absorption observées au cours de cette thèse et celles observées par G.Muniz [60].

Les films d'adénine ont été irradiés en fonction de la température avec différents projectiles :

- Au GSI à Darmstadt avec les ions Ca^{10+} d'énergie 230 MeV (17 K, 50 K et 300 K) en mars 2021.
- A ATOMKI à Debrecen avec les ions H^+ d'énergie 0.8 MeV (20 K, 50 K, 150 K et 300 K) et les ions He^{2+} d'énergie 3.2 MeV (20 K, 30 K, 37 K, 43 K, 230 K et 300 K) en mai et juillet 2021.

<i>Assignment</i>	<i>Definition</i>	<i>Mohamed et al (2009)</i>	<i>Saiägh et al (2014)</i>	<i>Grainy adenine (Muniz 2017 and this work)</i>	<i>Film adenine</i>
NH ₂	anti-symmetric stretch	3426vw			
N ₉ H	Stretch	3347sh		3347	3348
NH ₂	Symmetric stretch	3296s	3314	3293	3432
C ₈ H	Stretch	3119vs	3122	3115	3130
		2980	2984	2975	2985
			2798	2790	2799
			2689	2685	2691
C ₂ H	Stretch	2980s	2984		2985
NH ₂	deformation (scissors)	1673vs	1665	1668	1670
CN R(6)	ring stretch	1603vs	1600	1600	1603
CC R(6)	ring stretch	1603vs	1600	1600	1603
CN R(5)	ring stretch	1506sh		1508	1500
CN R(6)	ring stretch	1483sh			
CC R(6)	ring stretch	1451m		1451	1448
C ₂ H	in-plane deformation	1420s	1417	1418	1419
C ₆ N ₁₀	Stretch	1368w	1366	1367	1367
CN R(5)	ring stretch	1335s	1330	1332	1333
CN R(6)	ring stretch	1309s	1307	1308	1309
C ₈ H	in-plane deformation	1252s	1251	1252	1252
CN R (5)	ring stretch	1252s	1251	1252	1156
CN R (5)	ring stretch	1126m	1120	1126	1126
N ₉ H	in-plane deformation	1065sh			
NH ₂	Rock	1025m	1023	1022	1020
C ₂ H	Wagging	939s		939	939
NCN R(5)	ring deformation	913s		911	911
NCN R(6)	ring deformation	872sh		874	895
C ₈ H	Wagging	846sh		847	849
R(6)	ring torsion	797w		797	796
R(6) breath	ring breathing	723m		723	723

Tableau 15 : Identification des groupes fonctionnels et des modes de vibrations associés aux différentes bandes d'absorption de l'adénine [60, 89, 90].

5.2.2 Irradiations de l'adénine en fonction de la température

Des études antérieures sur les irradiations de l'adénine ont été réalisées au GANIL [60, 68]. Pour caractériser la destruction de l'adénine en fonction de la fluence, l'évolution de la bande d'absorption à 914 cm^{-1} a été étudiée. Dans le cas de nos expériences réalisées sur l'adénine, nous avons décidé de suivre l'évolution de cette même bande en fonction de la fluence à différentes températures pour caractériser sa destruction. Nous avons choisi cette bande car elle ne se superpose pas avec les bandes des contaminants provenant du gaz résiduel (H_2O et CO_2) et les résultats obtenus permettront de confirmer ceux précédemment obtenus par G.Muniz [60]. L'évolution de l'aire de bande à 914 cm^{-1} en fonction de la fluence a été ajustée à l'aide de l'équation 19 ($A = A_0 e^{-\sigma_d F}$). Nous précisons que l'évolution des aires de toutes les bandes de l'adénine ont été analysées, à l'exception des deux dernières expériences effectuées à ATOMKI en Mai et Juillet 2021. Les résultats associés à l'expérience sur l'adénine effectuée au GSI sont présentés en annexe 8.4.1 L'évolution de toutes les bandes montre le même comportement.

La figure 51 montre les spectres de l'adénine irradiée à 50 K avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences. On observe une diminution de l'aire des différentes bandes d'absorption en fonction de la fluence mais également la formation de nouvelles bandes dans le domaine spectral de 2000 cm^{-1} à 2300 cm^{-1} .

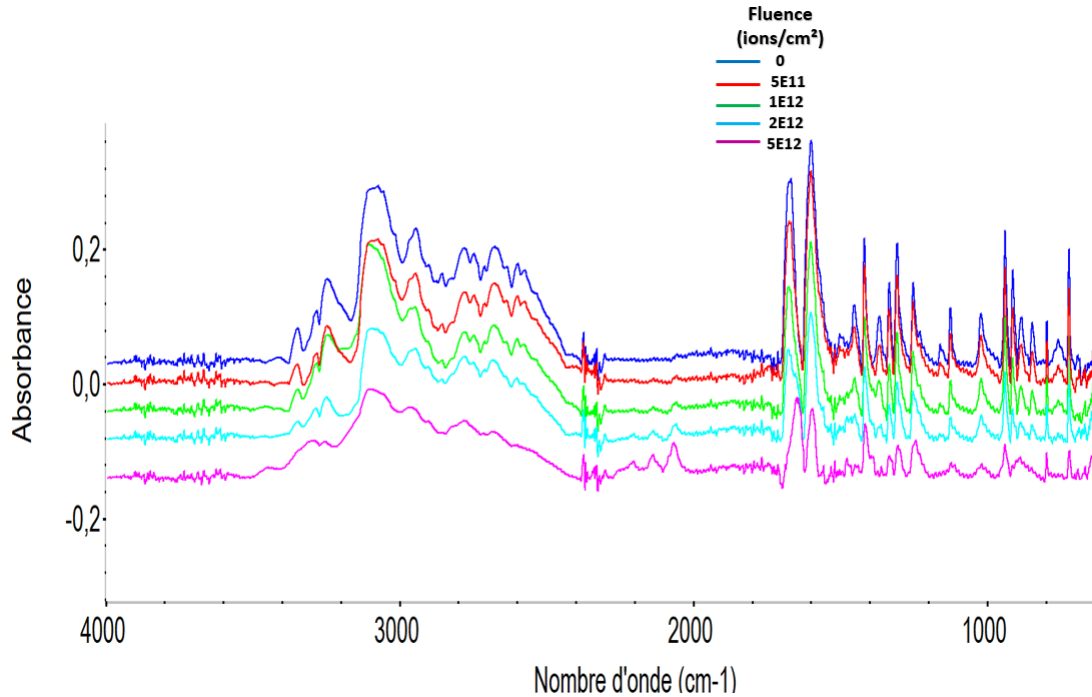


FIGURE 51 – Spectre d'absorption infrarouge de l'adénine à 50 K.

Le tableau 16 présente une synthèse des expériences réalisées sur l'adénine au cours de cette thèse. Il comprend les différents projectiles utilisés, leurs énergies, les valeurs du pouvoir d'arrêt électronique (S_e), les valeurs du pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n), le parcours projeté de l'ion dans l'échantillon ("Range"), les différentes valeurs de températures et les épaisseurs des films d'adénine. Le pouvoir d'arrêt électronique est plus important dans le cas des ions Ca^{10+} . Pour tous les projectiles, le pouvoir d'arrêt nucléaire est très faible devant le pouvoir d'arrêt électronique. Le parcours des ions incidents est plus grand que l'épaisseur des différents échantillons quelque soit le projectile.

Projectiles	Énergie (MeV)	S_e (10^3 keV/ μm)	S_n (keV/ μm)	Range (μm)	Température (K)	Épaisseur (μm)
Ca^{10+}	230	3.30	1.41	51	17	1.3
Ca^{10+}	230	3.30	1.41	51	50	1
Ca^{10+}	230	3.30	1.41	51	300	0.52
H^+	0.80	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	17.05	20	0.72
H^+	0.80	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	17.05	50	0.93
H^+	0.80	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	17.05	150	0.87
H^+	0.80	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	17.05	300	0.60
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	20	0.85
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	30	1.22
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	37	0.60
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	43	1.35
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	230	0.87
He^{2+}	3.20	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$9.60 \cdot 10^{-2}$	18.68	300	1.22

Tableau 16 : Bilan des expériences des irradiations de l'adénine à différentes températures effectuées au cours de cette thèse.

L'évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm^{-1} en fonction de la fluence à différentes températures est représentée dans la figure 52 avec les ions H^+ (0.8 MeV), dans la figure 53 avec les ions He^{2+} (3.2 MeV) et dans la figure 54 avec les ions Ca^{10+} (230 MeV). Contrairement au cas de la cytosine le phénomène de compaction n'a pas été observé pour les faibles fluences. L'aire de la bande à 914 cm^{-1} diminue plus rapidement en fonction de la fluence à basse température. Cela montre que la section efficace de destruction de l'adénine est plus importante à basse température.

Afin de déterminer les valeurs de section efficace de destruction de l'adénine, nous avons ajusté l'aire de cette bande dans la gamme de fluence de 0 à $3 \cdot 10^{15}$ ions/ cm^2 pour les ions H^+ (0.8 MeV), dans la gamme de fluence de 0 à $1 \cdot 10^{15}$ ions/ cm^2 pour les ions He^{2+} (3.2 MeV) et dans la gamme de fluence de 0 à $2 \cdot 10^{12}$ ions/ cm^2 pour les ions Ca^{10+} (230 MeV).

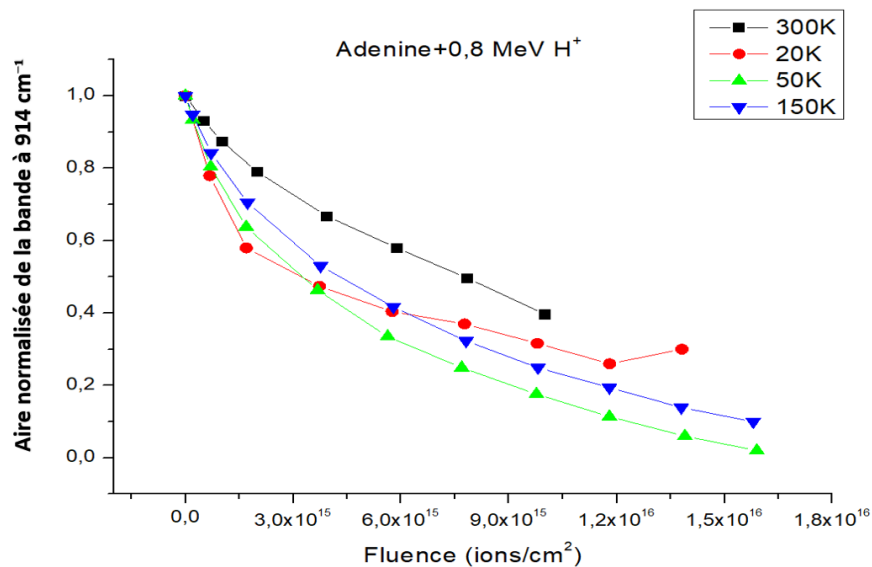


FIGURE 52 – Évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm⁻¹ de l'adénine en fonction de la fluence des ions H⁺ (0.8 MeV) à différentes températures.

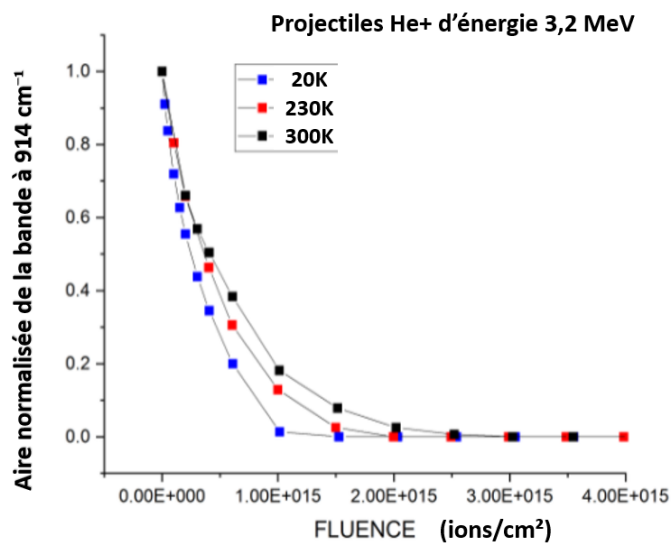


FIGURE 53 – Évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm⁻¹ de l'adénine en fonction de la fluence des ions He²⁺ (3.2 MeV) à différentes températures.

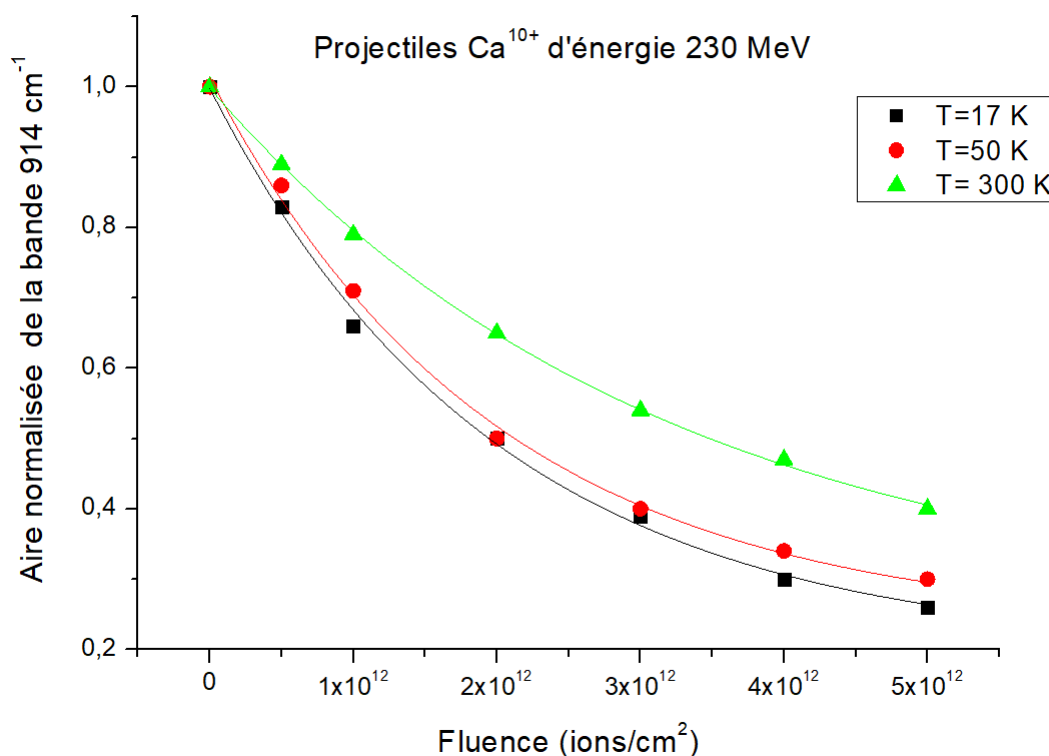


FIGURE 54 – Évolution de l’aire normalisée de la bande à 914 cm^{-1} de l’adénine en fonction de la fluence des ions Ca^{10+} (230 MeV) à différentes températures.

Comme précédemment pour la cytosine, les valeurs des sections efficaces de destruction de l’adénine confirment que celle-ci est plus résistante à température ambiante qu’à basse température. Nos résultats confirment aussi les résultats précédemment obtenus lors des expériences exploratoires sur l’adénine avec les ions Ni^{24+} d’énergie 632 MeV à 12 K et à 300 K au GANIL [60].

L’analyse des spectres a été faite parallèlement par plusieurs chercheurs afin de pouvoir comparer les valeurs de section efficace de destruction obtenues. A. Lejuez (stagiaire de Master 1 de physique à l’Unicaen) et Z. Kanuchova (Astronome à l’Institut d’astronomie de l’Académie slovaque des sciences "Tatranska Lomnica") ont analysés les expériences réalisées en mars 2021 (au GSI avec les ions $^{48}\text{Ca}^{10+}$ à 230 MeV) et en mai et juillet 2021 (à ATOMKI avec les ions H^+ à 0.8 MeV et He^{2+} à 3.2 MeV). Le tableau 17 présente les différentes valeurs des sections efficaces de destruction obtenus pour cette thèse et par Z. Kanuchova pour l’ensemble des expériences réalisées sur l’adénine. Dans le cadre du stage de Master de A. Lejuez, nous avons décidé de vérifier les résultats obtenus des expériences exploratoires de l’adénine irradiée avec les ions Ni^{24+} (632 MeV)

à 12 K et 300 K [60]. Le tableau 18 présente les différentes valeurs de sections efficace de destruction calculées par G.Muniz [60], A.Lejuez [91] et les valeurs obtenus au cours de cette thèse. Tous les résultats contenus dans les tableaux 17 et 18 confirment que la section efficace de destruction de l'adénine est plus grande à basse température, donc que l'adénine est plus résistante à température ambiante.

Projectiles	Température (K)	Section efficace de destruction de la bande à 914 cm^{-1} σ_d (10^{-15} cm^2) (Thèse)	Section efficace de destruction de la bande à 914 cm^{-1} σ_d (10^{-15} cm^2) (résultats obtenus par Z.Kanuchova)
H ⁺ (0.8 MeV)	20	0.43 ± 0.07	0.36 ± 1.10
H ⁺ (0.8 MeV)	50	0.20 ± 0.21	0.18 ± 0.19
H ⁺ (0.8 MeV)	150	0.17 ± 0.15	0.17 ± 0.17
H ⁺ (0.8 MeV)	300	0.13 ± 0.24	0.20 ± 0.05
He ²⁺ (3.2 MeV)	20	2.60 ± 0.22	2.45 ± 0.15
He ²⁺ (3.2 MeV)	30	3.0 ± 0.30	3.19 ± 0.10
He ²⁺ (3.2 MeV)	37	2.64 ± 0.11	2.45 ± 0.17
He ²⁺ (3.2 MeV)	43	2.26 ± 0.16	2.27 ± 0.20
He ²⁺ (3.2 MeV)	230	1.81 ± 0.27	1.95 ± 0.13
He ²⁺ (3.2 MeV)	300	1.40 ± 0.22	1.67 ± 0.22
Ca ¹⁰⁺ (230 MeV)	17	548 ± 10	586 ± 0.20
Ca ¹⁰⁺ (230 MeV)	50	541 ± 27	662 ± 0.22
Ca ¹⁰⁺ (230 MeV)	300	385 ± 10	473 ± 0.22

Tableau 17 : Valeurs de sections efficaces de destruction de la bande à 914 cm^{-1} de l'adénine obtenues en fonction des différents projectiles et de la température avec les valeurs de section efficace de destruction obtenues par Z. Kanuchova.

Température (K)	σ_d (10^{-15} cm^2) (résultats de G.Muniz [60])	σ_d (10^{-15} cm^2) (résultats de A.Lejuez [91])	σ_d (10^{-15} cm^2) (thèse)
17	6.12	6.78	5.19 ± 0.22
300	1.92	1.54	1.43 ± 0.02

Tableau 18 : Valeurs des sections efficaces de destruction de la bande à 914 cm^{-1} de l'adénine obtenues à 12 K et 300 K en fonction de la température pour les irradiations de l'adénine avec les ions Ni²⁶⁺ (632 MeV).

En comparant les sections efficace de destruction σ_d obtenues par les différents intervenants, globalement les valeurs sont en bon accord. Les légères différences observées au niveau des σ_d démontrent que le résultat de la mesure est très sensible à la manière de

déterminer l'aire de bande et varie d'un mode de vibration à un autre. Cette variation nous renseigne aussi sur la variabilité des données et sur les barres d'erreur.

La section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température a été tracée à l'aide des valeurs contenues dans le tableau 15 et est présentée dans les figures 55, 56 et 80.

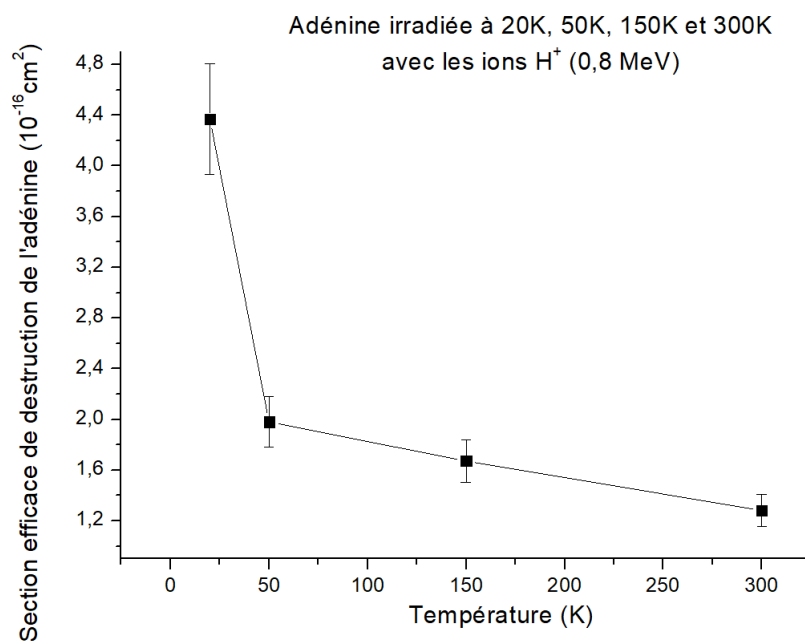


FIGURE 55 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions H^+ (0.8 MeV).

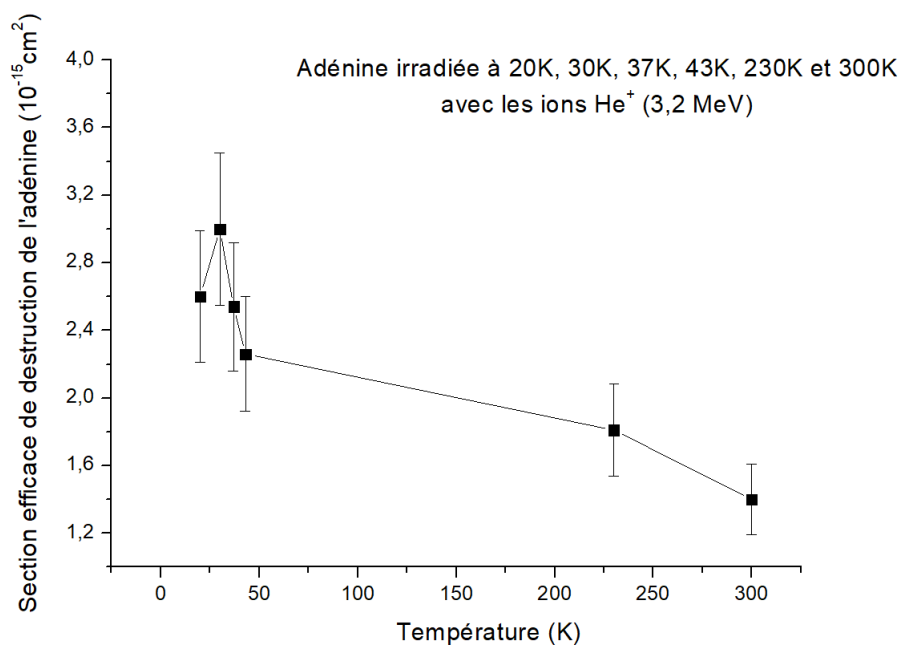


FIGURE 56 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions He^{2+} (3.2 MeV).

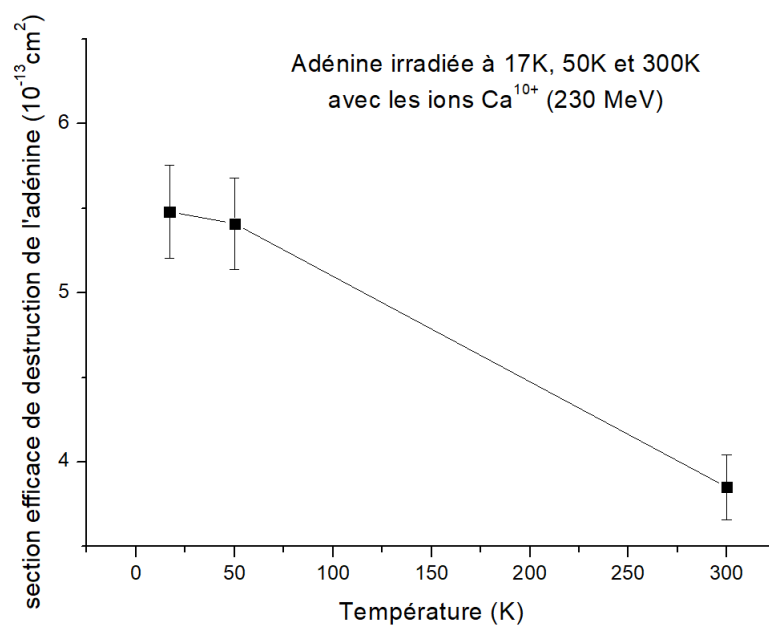


FIGURE 57 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions Ca^{10+} (230 MeV).

Les figures 55, 56 et 80 montrent que la section efficace de destruction de l'adénine diminue lorsque la température augmente pour les trois projectiles.

5.2.3 Formation des nouvelles molécules au cours des irradiations de l'adénine à différentes températures.

Au cours des irradiations des films d'adénine avec les ions H^+ (0.8 MeV), les ions He^{2+} (3.2 MeV) et les ions Ca^{10+} (230 MeV), nous avons observé l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres infrarouges de l'adénine. Nous avons observé dans le domaine spectral de 2000 cm^{-1} à 2300 cm^{-1} , des bandes apparaissant à 2090 cm^{-1} , à 2100 cm^{-1} , à 2138 cm^{-1} , à 2164 cm^{-1} , à 2206 cm^{-1} et à 2260 cm^{-1} .

Les bandes à 2090 cm^{-1} et à 2100 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à l'ion cyanure CN^- et au cyanure d'hydrogène HCN [17, 88, 92]. La bande à 2206 cm^{-1} peut être attribuée au $C_2H_4N_4$ [17]. La bande à 2260 cm^{-1} peut être attribuée soit à la molécule de HCNO [85], soit au radical cyanométhyle ($CH_2-C\equiv N$) [58].

Il est important de mentionner que malgré l'absence d'oxygène dans la molécule de l'adénine, la production des molécules provenant de la pollution du gaz résiduel comme l'eau et le CO_2 n'est pas à exclure. La formation des molécules contenant de l'oxygène est donc possible. Nous avons observés les bandes qui sont généralement attribuées à des molécules contenant de l'oxygène comme l'OCN $^{-1}$ à 2164 cm^{-1} [93] et le CO à 2138 cm^{-1} [94] à basse température. Dans le cas des irradiations de films d'adénine effectuées à température ambiante, la production des molécules oxygénées peut être exclue à cause de la faible condensation du gaz résiduel sur l'échantillon d'adénine.

Des études effectuées sur la photolyse UV de l'adénine ont montré l'apparition d'une large bande d'absorption dans le domaine spectral de 2165 cm^{-1} à 2180 cm^{-1} [95]. Cette bande a été attribuée aux vibrations de nitriles et isonitriles et à un éventuel système conjugué étendu $-C=C-C=N-$.

5.3 Discussion

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus sur les irradiations à différentes températures pour nos deux nucléobases : la cytosine (un seul cycle) et l'adénine (deux cycles). Nous allons d'abord comparer les résultats obtenus avec les ions Calcium d'énergie 230 MeV à différentes températures et ensuite discuter de l'effet de la température sur la destruction de ces deux molécules en fonction de leur structure aromatique.

Nous avons observé que les sections efficaces de destruction de ces deux nucléobases diminuent avec l'augmentation de la température. Cela montre donc que la cytosine et l'adénine sont plus résistantes à température ambiante qu'aux basses températures. Ces résultats ont été également observés dans le cas des irradiations avec les ions H^+ (0.8 MeV) et les ions He^{2+} (3.2 MeV). Les dommages induits par l'irradiation sur les molécules organiques complexes sont générés par les effets directs et indirects (voir partie 4.4.2). Ce comportement peut être expliqué par le fait que la migration dépend de la température. A basse température, la migration radicalaire est moins importante. La probabilité que les radicaux produits se recombinent entre eux est plus faible. Ce n'est pas le cas à température ambiante. La mobilité radicalaire étant plus grande, de nouvelles voies de recombinaison sont ouvertes avec la possibilité de reformer la molécule initiale.

Nos résultats confirment les résultats obtenus lors des expériences réalisées sur l'adénine avec les ions Ni^{26+} (632 MeV) à 17 K et 300 K au GANIL [60] et sur la nucléobase thymine irradiée avec des protons de 0.9 MeV [73]. Des résultats similaires ont été obtenus avec un acide aminé la glycine (aliphatique) [72,83]. Tous ces résultats montrent donc que la température modifie considérablement la résistance aux irradiations par ions des molécules organiques complexes (MOCS) quelque soit leur structure (aromatique ou aliphatique).

En examinant de plus près les figures présentant l'évolution de la section efficace de destruction σ_d de l'adénine et de la cytosine en fonction de la température, la variation de σ_d semble être plus importante en dessous de 50 K.

Pour comparer et quantifier l'effet de la destruction de l'adénine en fonction de la température, nous avons tracé l'évolution des sections efficaces de destruction de l'adénine normalisée à $\sigma_d=1$ à 300 K en fonction de la température et des ions projectiles (H^+ (0.8 MeV), He^{2+} (3.2 MeV) et Ca^{10+} (230 MeV) (figure 58). L'effet de l'augmentation de la destruction paraît effectivement plus important dans la gamme de température de 12 K à 50 K.

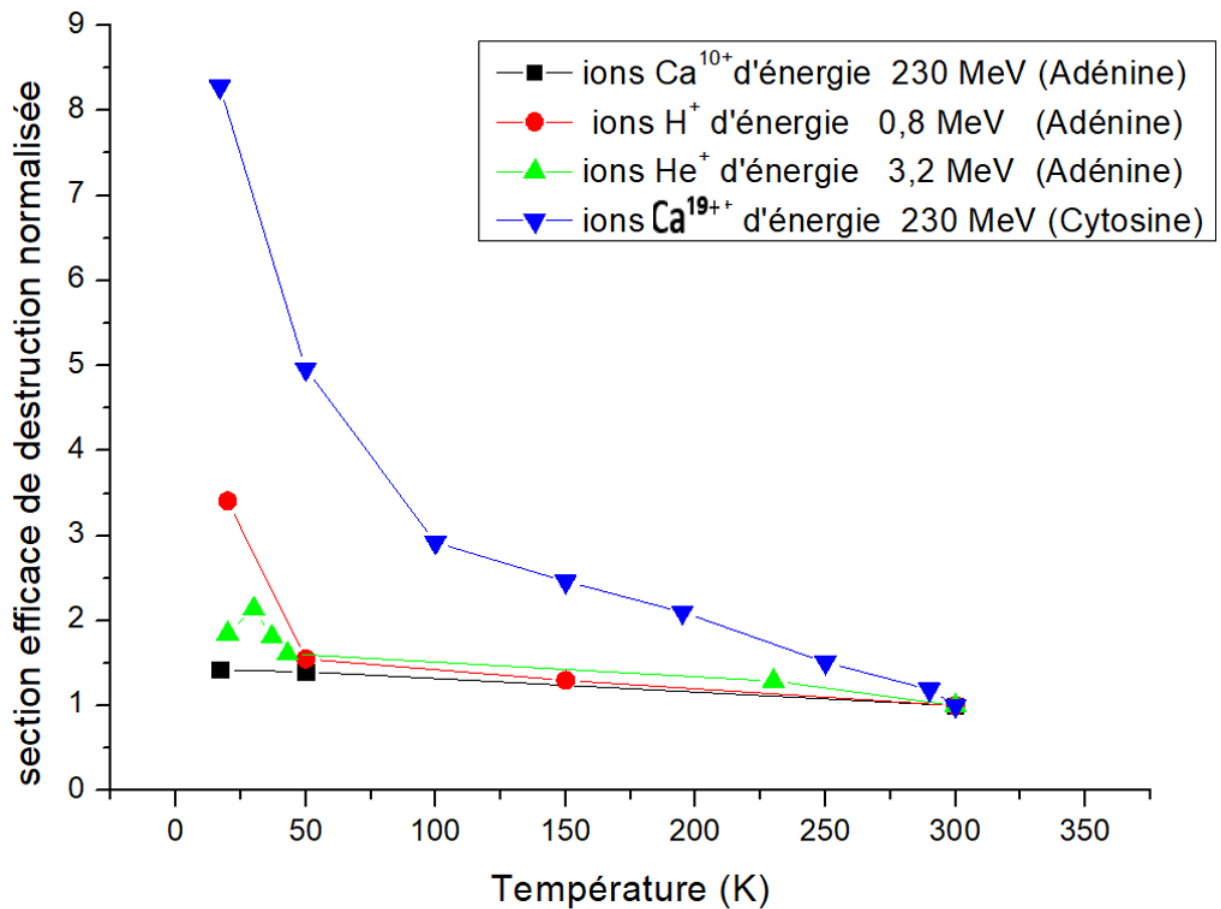


FIGURE 58 – Évolution de la section efficace de destruction normalisée à $\sigma_d=1$ à 300 K de l'adénine et de la cytosine en fonction de la température.

La figure 58 montre que la destruction de la cytosine est plus importante que celle de l'adénine pour les ions Calciums (230 MeV). Pour l'adénine, on observe que la destruction diminue avec le numéro atomique du projectile (Z_1). Ce résultat est en contradiction avec les résultats précédemment obtenus avec les ions Ni^{24+} pour lesquels l'effet de destruction semble être 5 fois plus important à 12 K qu'à 300 K [60]. Cette contradiction nécessite des expériences supplémentaires.

La multitude de projectiles utilisées nous permet de déterminer σ_d en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. La figure 59 présente l'évolution de la section efficace de destruction de l'adénine dans la gamme [12K-20K] avec les ions H^+ (0.8 MeV), les ions He^{2+} (3.2 MeV) et les ions Ca^{10+} (230 MeV). Les valeurs de section efficace de destruction de l'adénine obtenues avec les ions C^{4+} (12 MeV), les ions Ni^{24+} (632 MeV), les ions Kr^{33+} (820 MeV) et les ions Xe^{23+} (92 MeV) [60, 68] vont compléter les résultats

obtenus lors de cette thèse et sont inclus dans la figure 59. La figure 60 présente l'évolution de la section efficace de destruction de l'adénine à 300 K avec les ions H^+ (0.8 MeV), les ions He^{2+} (3.2 MeV), les ions Ca^{10+} (230 MeV) et les ions Ni^{24+} (632 MeV) [60].

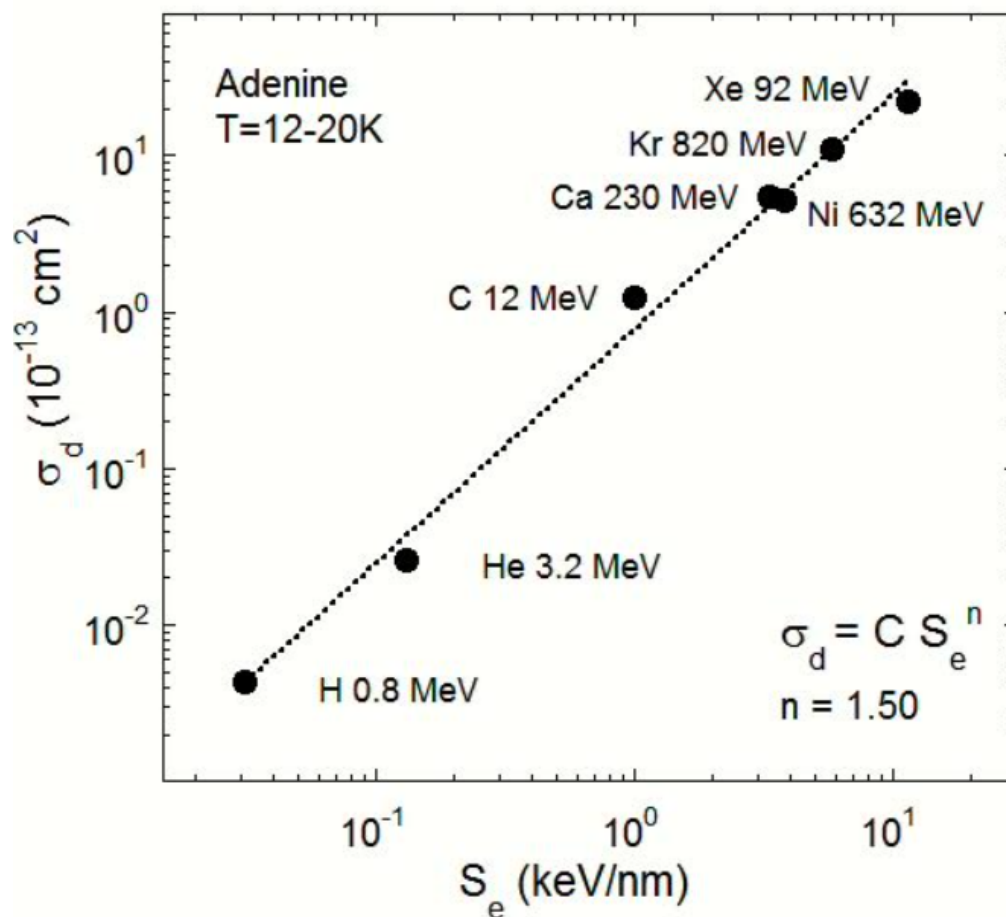


FIGURE 59 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles dans la gamme de température [12K-20K].

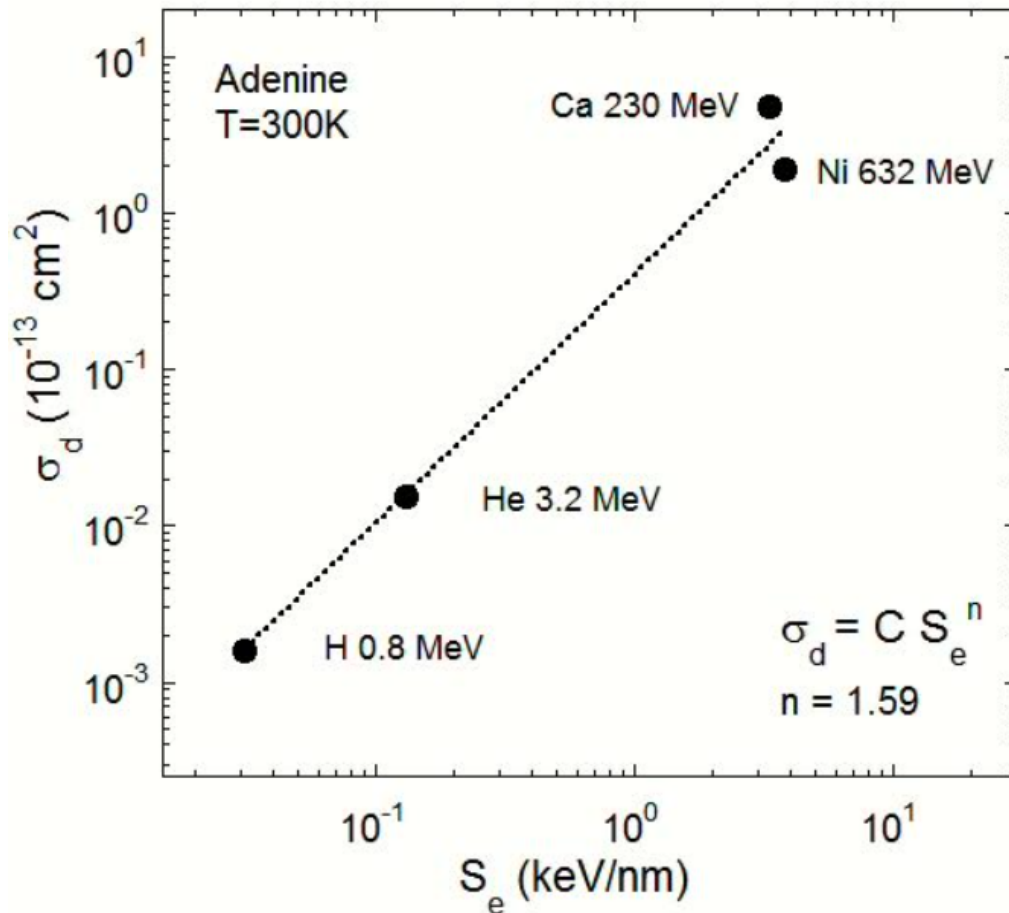


FIGURE 60 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles à 300K.

Plusieurs auteurs ont montré que la section efficace de destruction de petites molécules en phase condensée à basse température irradiées par des ions rapides obéit à une loi de puissance $\sigma_d \propto S_e^n$ avec des valeurs de n entre 1 et 1.5 [10, 21, 62, 63]. Dans le cas de l'adénine, nous avons trouvé une dépendance avec n=1.50 entre la section efficace de destruction de l'adénine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans la gamme [12K-20K]. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse nous ont permis pour la première fois de tracer l'évolution des σ_d en fonction du pouvoir d'arrêt électronique S_e à température ambiante 300 K (figure 60). L'exposant n=1.59 est proche de celui obtenu à basse température (n=1.50). Ces travaux montrent que l'évolution de σ_d en fonction de S_e ne semble pas dépendre de la température.

Finalement, nous allons comparer l'adénine et la cytosine. La figure 61 montre l'évolution de la section efficace de destruction de l'adénine et la cytosine [60] à basse température en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. La section efficace de destruction de la cytosine à 20 K est plus importante que la section efficace de destruction de l'adénine [60]. La pente de la section efficace de destruction en fonction du pouvoir d'arrêt électronique de la cytosine est légèrement moins importante que celle de l'adénine. Cette différence devra être confirmée notamment en utilisant les projectiles légers pour couvrir une plus grande gamme du pouvoir d'arrêt électronique dans le cas de la cytosine.

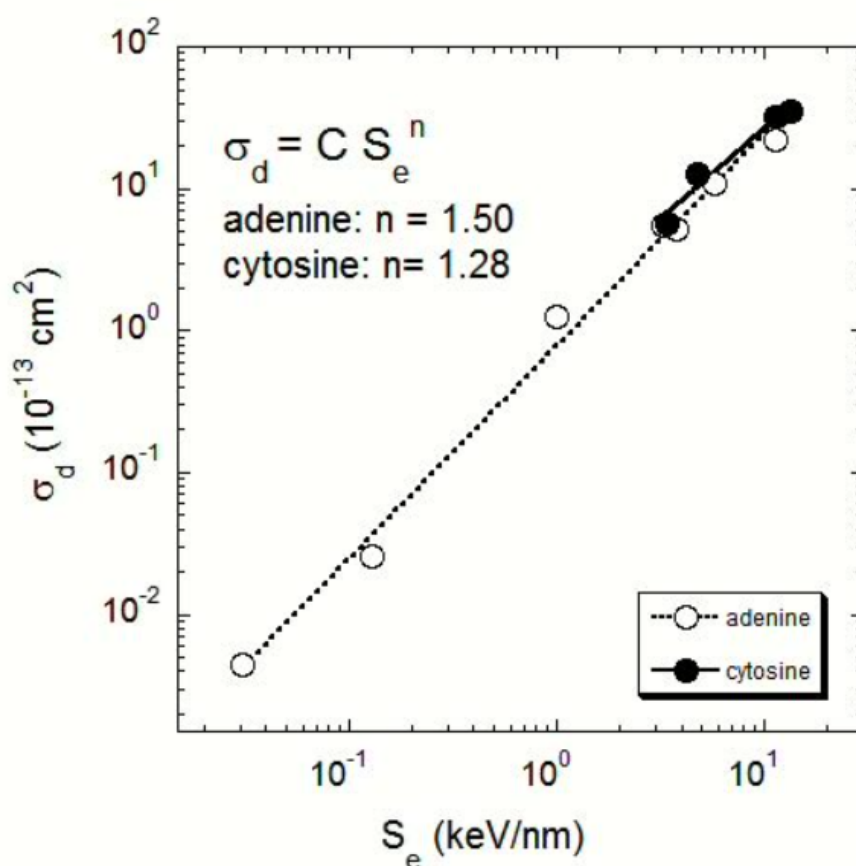


FIGURE 61 – Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine et de la cytosine [60] en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles à basse température.

6 Conclusion et Perspectives

6.1 Conclusion

Dans cette thèse, nous avons présenté les travaux portant sur l'irradiation de molécules organiques complexes (MOCs) en phase solide. Différentes installations (GANIL, GSI et ATOMKI) ont été utilisées pour simuler les effets des rayonnements cosmiques sur les échantillons solides de molécules organiques complexes (MOCs). Le fait d'avoir effectué des expériences auprès de ces trois grandes installations dédiées à la recherche avec les ions nous a permis d'avoir une large gamme de projectiles en terme d'énergie et de pouvoir d'arrêt. Les MOCs étudiées au cours de ces travaux de thèse sont la pyridine et deux nucléobases, cytosine et adénine. Nos travaux ont porté sur deux parties :

La première partie a été consacrée à l'étude de la radiorésistance des glaces de pyridine pure et des glaces de mélanges de pyridine et d'eau à différentes concentrations. Nos glaces de pyridine pure et les mélanges ont été irradiées avec les ions O^{6+} (90 keV) et les ions Zn^{26+} (630 MeV) à 12 K au GANIL. A l'aide du dispositif CASIMIR, nous avons préparé les glaces et suivi leur évolution sous irradiation par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les sections efficaces de destruction associées aux bandes de la pyridine ont été déterminées pour la glace de pyridine pure et les mélanges. L'ensemble des nouvelles espèces moléculaires produites au cours de l'irradiation a été recensé. La dépendance entre la section efficace de destruction et le pouvoir d'arrêt électronique a été obtenue dans le cas de la glace de pyridine pure. Les résultats obtenus ont montré que les sections efficaces de destruction σ_d diminuent avec l'augmentation du pourcentage de pyridine dans la glace d'eau pour les deux faisceaux. L'effet est plus important dans le cas des ions de hautes énergies. Ce résultat montre que les durées de survie des molécules pures dans l'espace sont supérieures aux durées de vie des molécules contenues dans une matrice d'eau.

La deuxième partie a porté sur l'étude de la radiorésistance de deux COMs aromatiques : les nucléobases cytosine (un cycle) et l'adénine (deux cycles) en phase solide en fonction de la température. La température des échantillons des nucléobases a été variée de 17 K à 335 K. Les films de cytosine ont été irradiés avec les ions Ca^{19+} (230 MeV) au GSI. L'évolution des spectres au cours des irradiations a été suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'inventaire des nouvelles espèces moléculaires produites au cours de l'irradiation a été effectué. Les résultats obtenus ont montré que la section efficace de destruction de la cytosine est plus grande à basse température qu'à température ambiante. Cela pourrait être expliqué par la faible mobilité des radicaux à basse température. Nos films d'adénine ont été irradiés au GSI avec les ions Ca^{10+} (230 MeV) et à ATOMKI avec les ions H^+ (0.8 MeV) et les ions He^{2+} (3.2 MeV) en fonction de la température. Comme pour la cytosine, on observe que les valeurs de σ_d de l'adénine sont plus importantes à basse température. Les résultats obtenus avec l'adénine (deux cycles) confirment ceux obtenus avec la cytosine (un cycle) : la destruction est plus importante à basse température qu'à température ambiante. L'effet de l'augmen-

tation de la destruction de l'adénine est plus important pour les ions légers. Ce résultat est en contradiction avec les résultats précédemment obtenus avec les ions Ni^{24+} (632 MeV). Cette contradiction nécessite de nouvelles expériences avec les ions Ni^{24+} . Une dépendance entre la section efficace de destruction de l'adénine et le pouvoir d'arrêt électronique a été observée dans la gamme [12 K-20 K] et à 300 K. Pour l'adénine, la loi de puissance $\sigma_d \propto S_e^n$ ne dépend pas de la température. Pour une comparaison approfondie de la cytosine et de l'adénine, il serait intéressant d'avoir des données avec des ions légers.

6.2 Perspectives

En ce qui concerne les nucléobases, les études réalisées sur les irradiations de la cytosine et l'adénine ont montré que l'adénine est plus radiorésistante que la cytosine à basse température avec les ions ^{48}Ca d'énergie 230 MeV, donc la section efficace de destruction de la cytosine est plus importante que celle de l'adénine. Puisque nos travaux ont porté sur l'adénine et la cytosine, il sera nécessaire de compléter ces expériences en irradiant toutes les autres nucléobases (pyrimidines et purines) en fonction de la température. Les résultats concernant la destruction obtenus de l'adénine ont montré que la section efficace de destruction est plus importante pour les ions légers. Ces résultats sont contradictoires aux résultats des irradiations avec les ions Ni^{24+} (632 MeV). Afin de vérifier ces résultats, il serait intéressant d'effectuer de nouvelles expériences sur l'adénine avec les différents faisceaux d'ions et de comparer les résultats obtenus en effectuant une étude systématique du pouvoir d'arrêt en fonction des ions projectiles.

Les études réalisées sur les irradiations des glaces de pyridine pure et des glaces de pyridine et d'eau à différentes concentrations à 12 K ont montré que la destruction de la pyridine diminue avec l'augmentation de la concentration de pyridine dans la glace d'eau. Dans la continuité de ces travaux, nous proposons d'effectuer les irradiations des glaces de pyridine pure et de mélange de pyridine et d'eau à différentes concentrations en fonction de la température. Cela permettra de vérifier comment évolue la radiolyse des glaces à différentes concentrations en fonction de la température. En outre, la glace pouvant être amorphe ou cristalline, il serait donc aussi intéressant d'étudier l'effet de la structure sur la destruction de la pyridine dans une glace d'eau. Ces études doivent être étendues à d'autres types de molécules organiques complexes (nucléobases, acides aminés, etc...). Il sera particulièrement intéressant d'étendre ces études aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs, "HAPs" en anglais) très abondants dans l'espace.

7 Production Scientifique

1. Activités de vulgarisation Scientifiques réalisées

- Communication orale à la 3^{ième} édition de la Rencontre des Jeunes Chercheurs Africains en France (RJCAF) à l'Institut Henri Poincaré à Paris du 6 au 7 Décembre 2018.
- Communication orale au cours de la 11^{ième} édition de la journée des doctorants des ED PSIME et MIIS du 12 au 13 Juin 2019).
- Communication orale au cours de la journée des doctorants du CIMAP le 5 Juillet 2019.
- Participation à la fête de la Science 2019 du 11 au 12 Octobre 2019 à l'Université de Caen Normandie.
- Participation au séminaire 703.WE-Heraeus-Seminaire/Chemical Evolution of Cosmic Matter (Physikzentrum à Bad Honnef) En Allemagne du 23 au 25 Octobre 2019.
- Participation à un atelier de physique expérimentale le 18 Janvier 2020 à l'espace Pierre-Gilles de Gennes à l'ESPCI de Paris. Le but de l'atelier est de conceptionner d'instruments scientifiques et d'équipement de laboratoire pour un coût soutenable (microscope de type "frugal").
- Communication orale portant sur mes travaux de recherche à la journée Chercheurs, Chercheuses le 1^{er} Février 2020 dédiée à la vulgarisation de la recherche Normande au DOME à Caen.
- Stand présenté au cours de la journée Chercheurs-Chercheuses le 1^{er} Février 2020, dédié à la présentation d'un dispositif expérimental très utilisé au CIMAP appelé AFM (Microscope à Force Atomique).
- Mission d'enseignement effectuée au cours de l'année 2019-2020.
- Communication orale à la 3^{ième} édition de la Rencontre des Jeunes Chercheurs Africains en France (RJCAF) le 10 et 11 Décembre 2020.
- Communication orale au cours de la journée des doctorants du CIMAP le 17 Décembre 2020.
- Communication orale aux journées EMIRUM les 21 et 22 Janvier 2021.

2. Articles publiés

- Article publié le 26 aAvril 2019 au journal Low Temperature Physics : Prudence C. J. Ada BIBANG, Aditya N. Agnihotri, Basile Augé, Philippe Boduch, Charles Desfrancois, Alicja Domaracka, Frédéric Lecomte, Bruno Manil, Rafael Martinez, Gabriel S.V. Muniz, Nicolas Nieuwjaer, Hermann Rothard Ion radiation in icy space environments : Synthesis and Radioresistance of Complex Organic Molecules Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur 45 No. 6 (2019) 692–700, doi : 10.1063/1.5103250 .

- Article publié le 10 Février 2021 au The European Physical Journal D Prudence C. J. Ada BIBANG, Aditya N. Agnihotri, Philippe Boduch, Alicja Domaracka, Zuzana

kanuchova and Hermann Rothard Radiolysis of pyridine in solid water Eur. Phys. J. D (2021) 75 :57, doi :10.1140/epjd/s10053-021-00058- y.

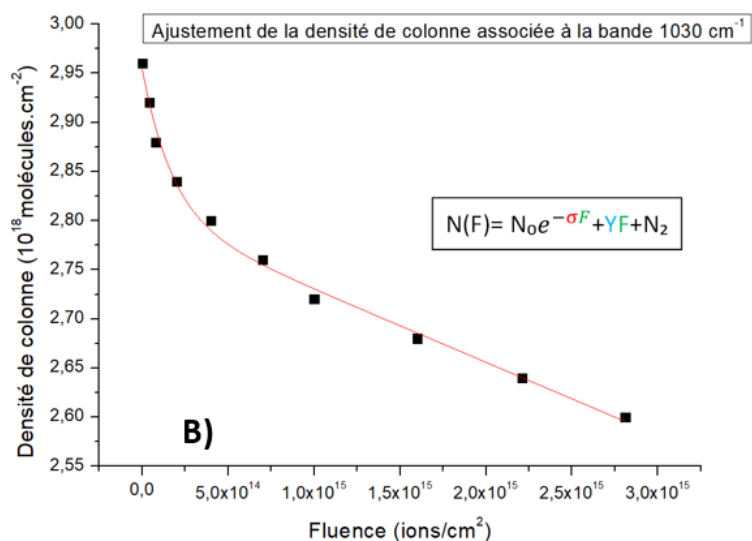
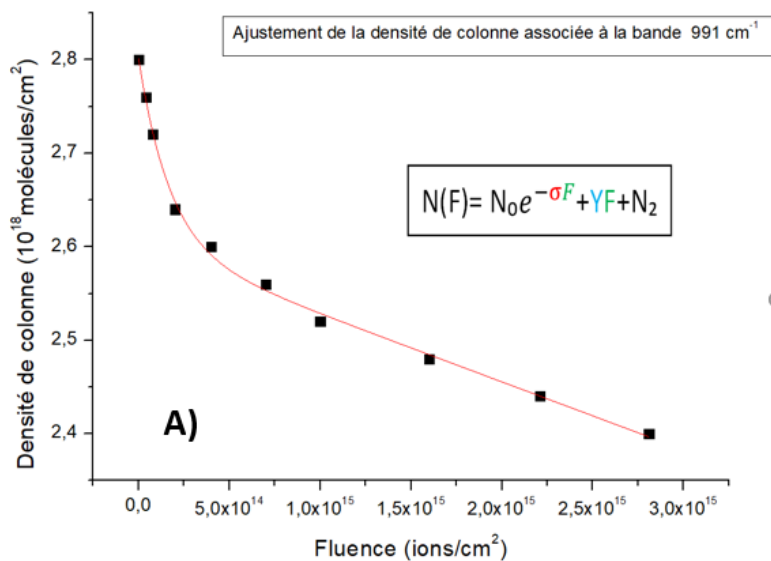
3. Activités au laboratoire et encadrements stagiaires

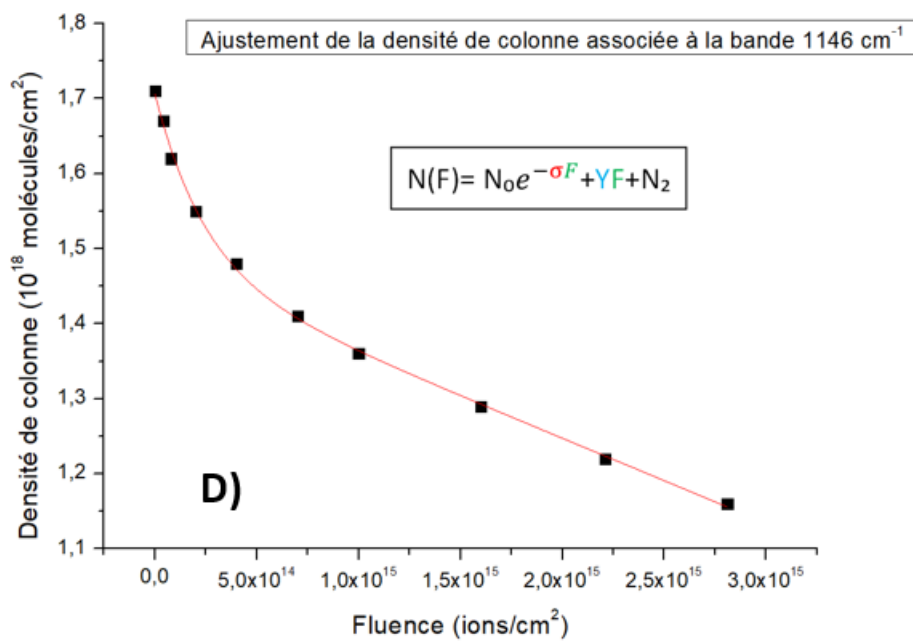
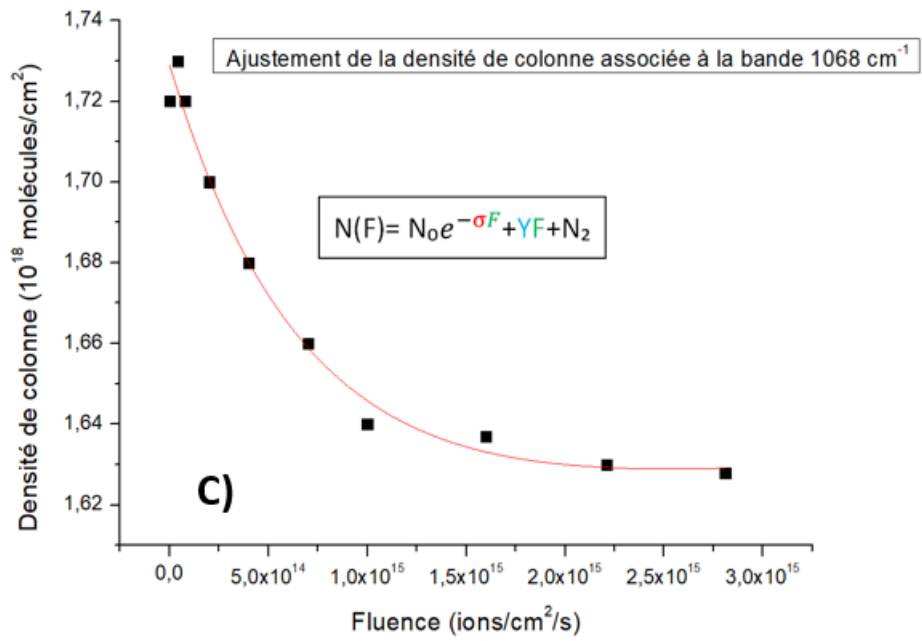
- Participation à l'organisation de la journée d'accueil des nouveaux doctorants du CIMAP en Octobre 2020 à Caen.
- Encadrement d'un stagiaire de licence 3 de physique Pierre Girard Juin à Juillet 2019 au CIMAP.
- Encadrement d'un stagiaire de Master 1 de physique Anthony Lejuez de Avril à Juin 2021 au CIMAP.

8 ANNEXES

8.1 Ajustement de la densité de colonne associées aux bandes étudiées au cours des irradiations des glaces de pyridine pure avec les ions O^{6+} et les ions Zn^{26+}

8.1.1 Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV exemple des expériences réalisées en Novembre 2017





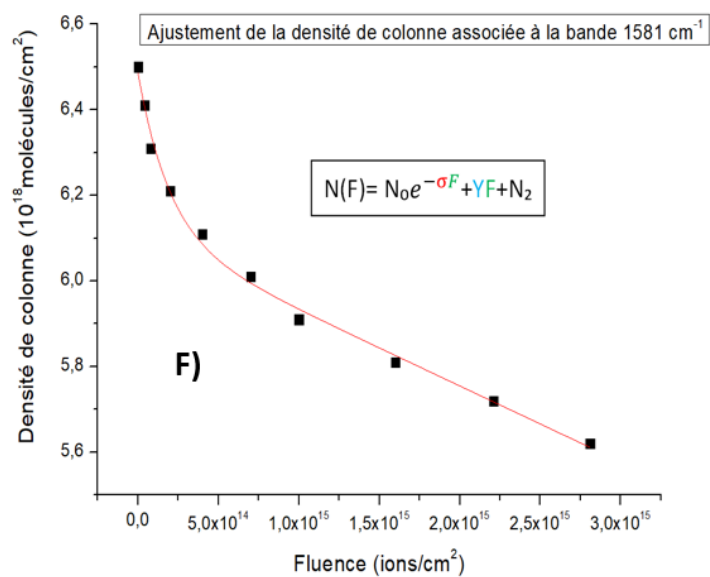
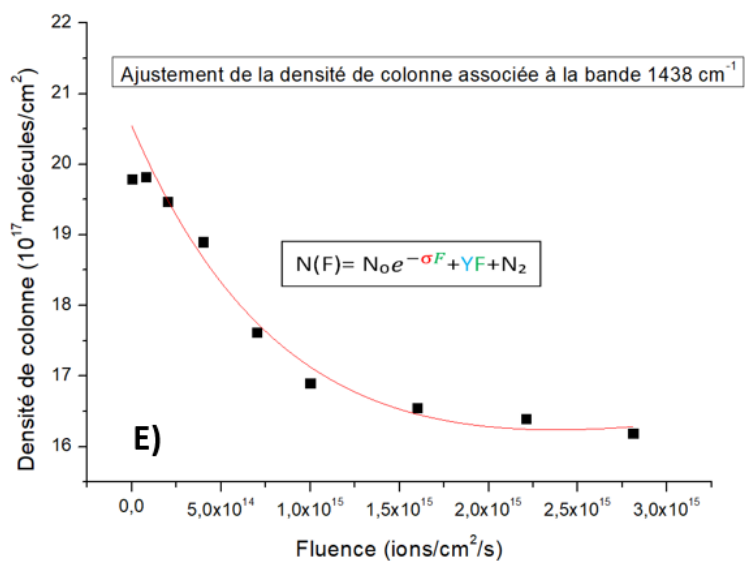
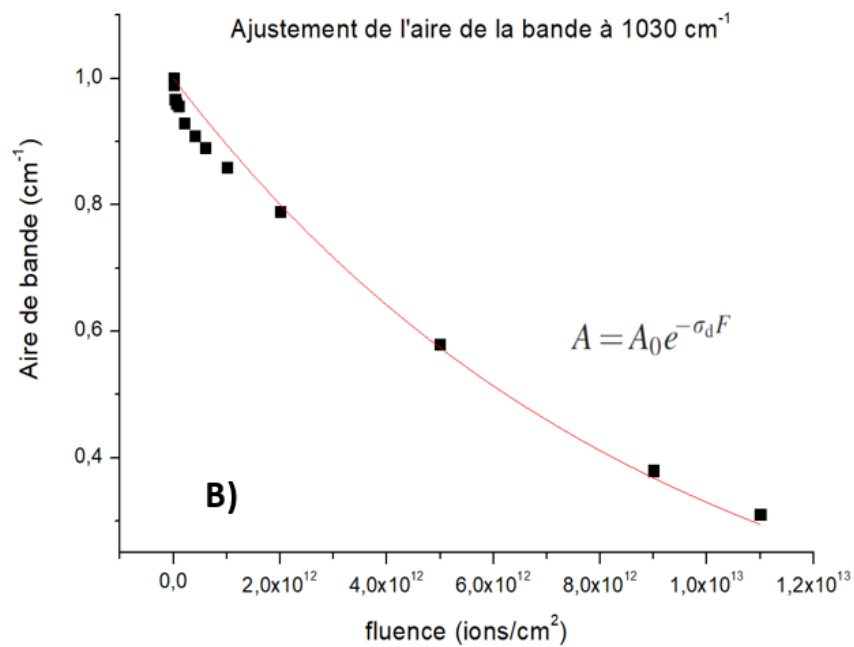
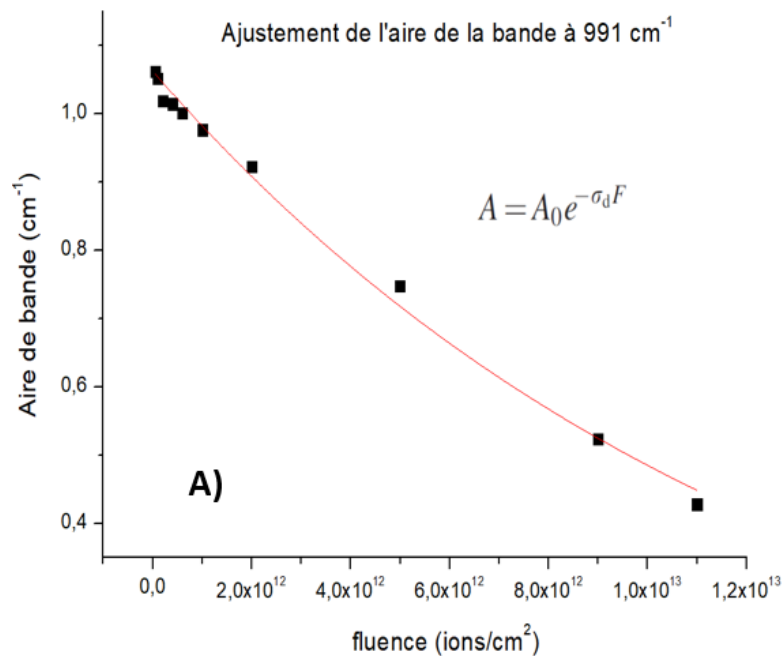
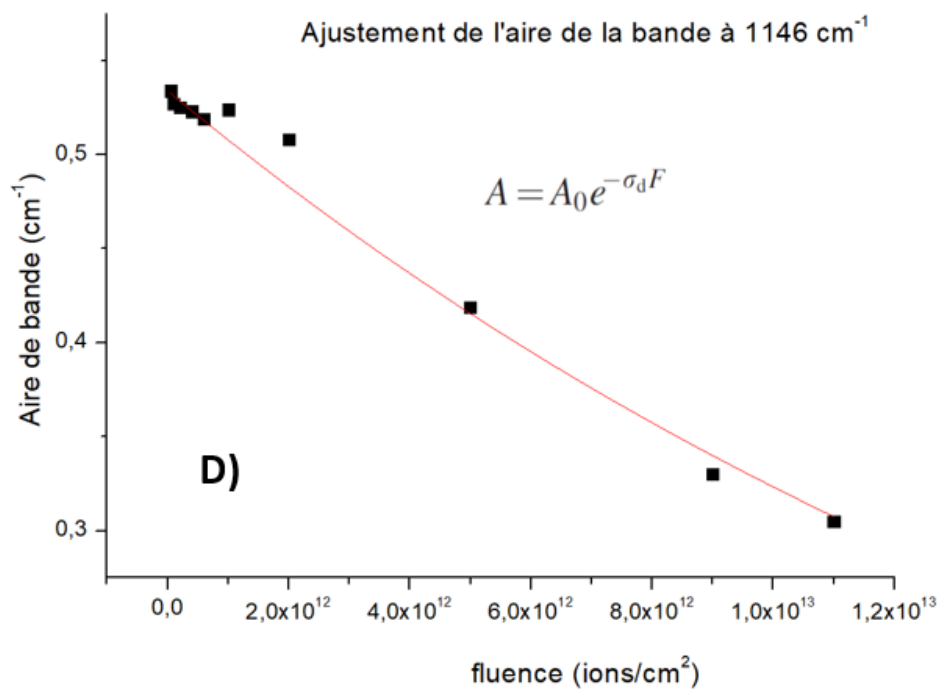
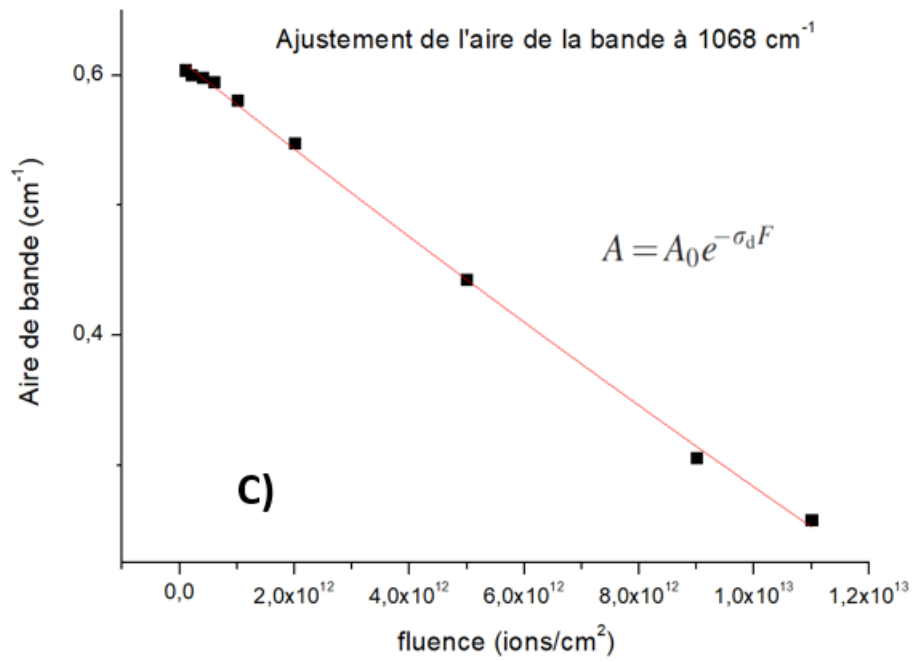


FIGURE 62 – Ajustement de la densité de colonne associée aux bandes à 991 cm⁻¹ (A), à 1030 cm⁻¹ (B), à 1068 cm⁻¹ (C), à 1146 cm⁻¹ (D), à 1438 cm⁻¹ (E) et à 1581 cm⁻¹ (F) de la pyridine en fonction de la fluence ajustée avec l'équation $N = N_0 e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$.

8.1.2 Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV réalisées en juillet 2019





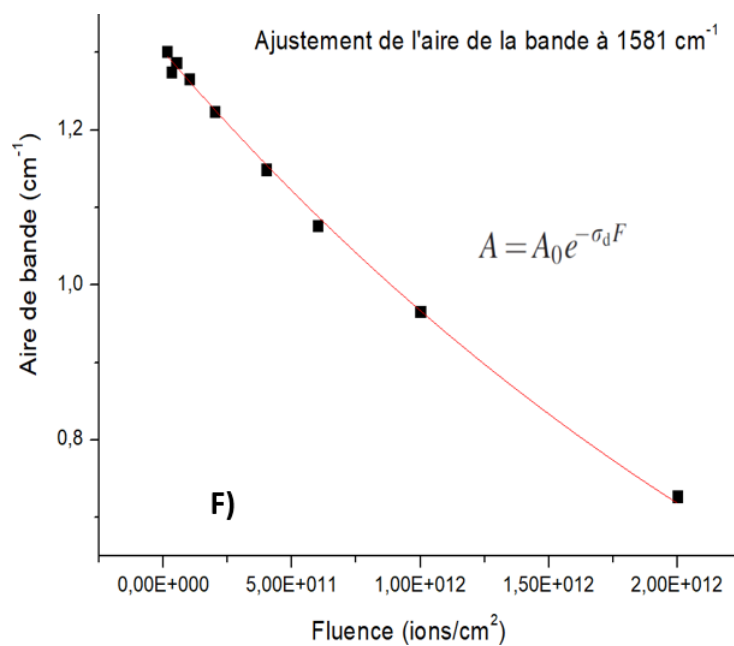
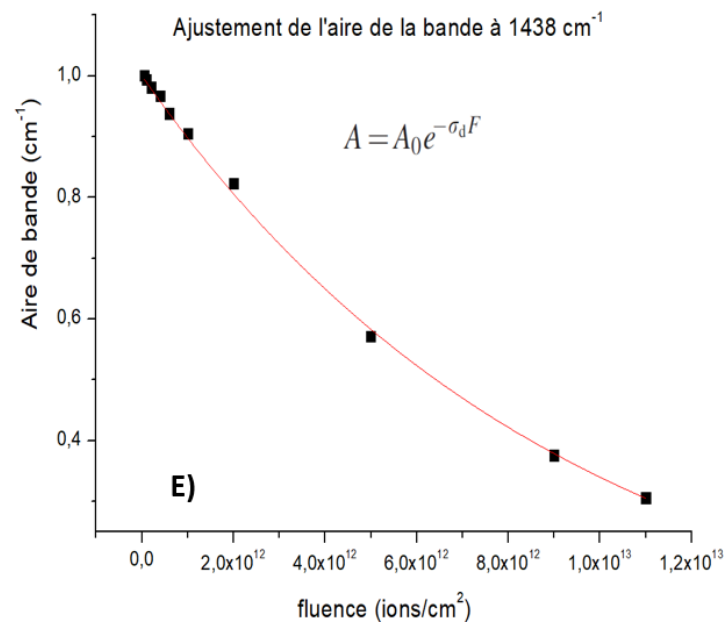


FIGURE 63 – Ajustement des aires de bandes d'absorption à 991 cm⁻¹ (A), à 1030 cm⁻¹ (B), à 1068 cm⁻¹ (C), à 1146 cm⁻¹ (D), à 1438 cm⁻¹ (E) et à 1581 cm⁻¹ (F) en fonction de la fluence avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$.

8.2 Ajustement de la somme des aires de bandes étudiées en fonction de la fluence pour les irradiations des glaces de pyridine pure avec les ions O^{6+} et les ions Zn^{26+}

8.2.1 Irradiations de la glace de pyridine pure et des mélanges de pyridine et d'eau à différentes concentrations avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018

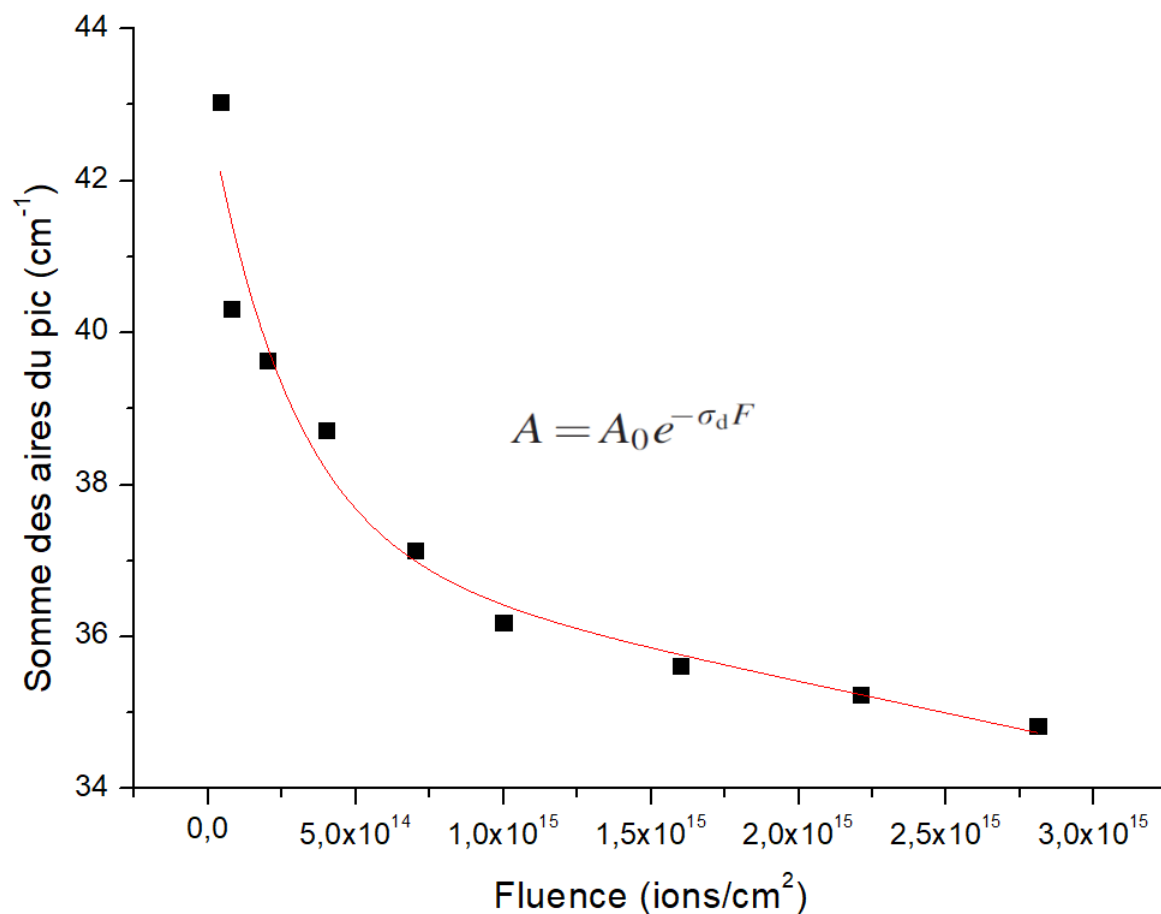


FIGURE 64 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0 e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O^{6+} (90 keV) en Novembre 2017.

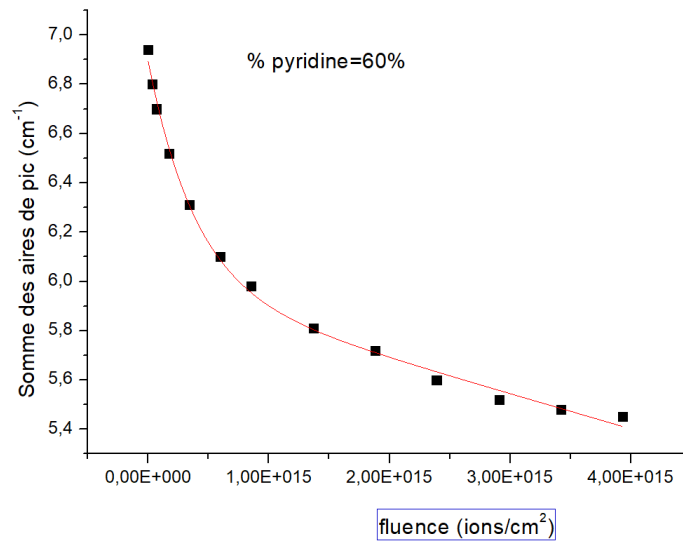


FIGURE 65 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 60 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions O^{6+} (90 keV) en Novembre 2017.

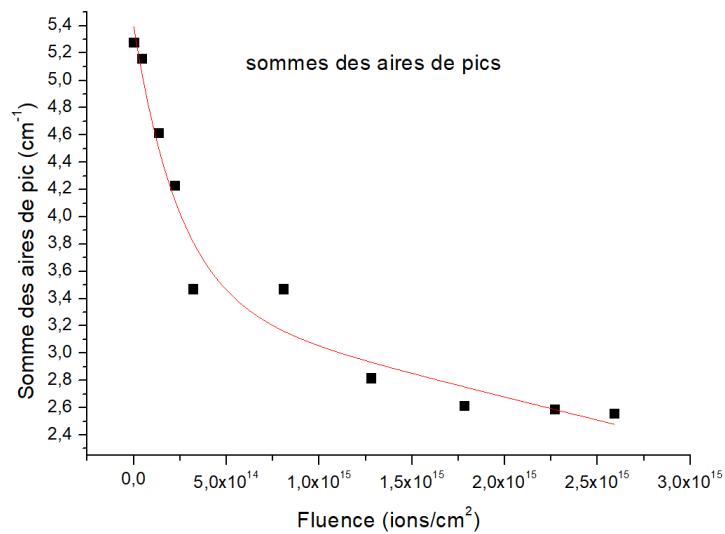


FIGURE 66 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O^{6+} (90 keV) avril 2018.

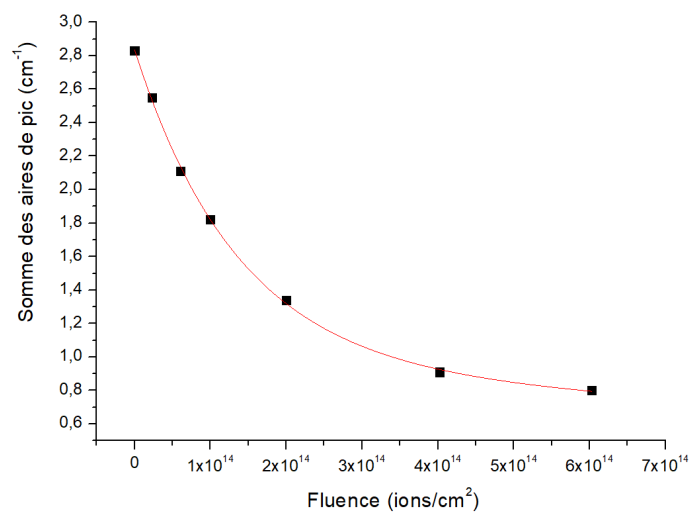


FIGURE 67 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence avec l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O^{6+} (90 keV) Novembre 2018.

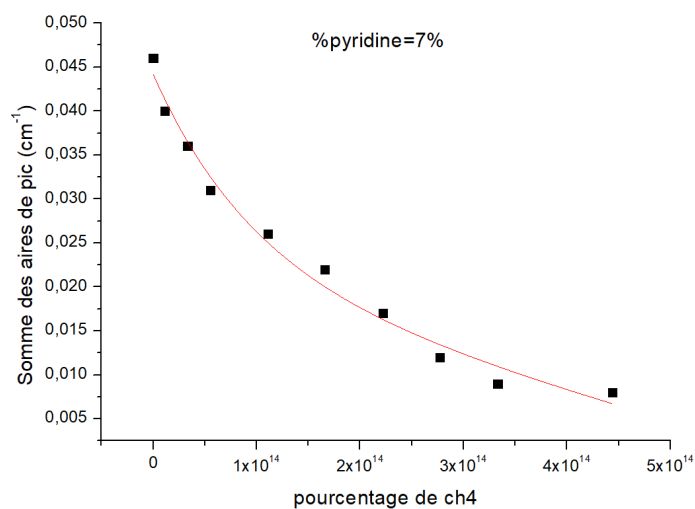


FIGURE 68 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 7 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions O^{6+} (90 keV) en Novembre 2018.

8.2.2 Irradiations de la glace de pyridine pure avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV réalisées en juillet 2019

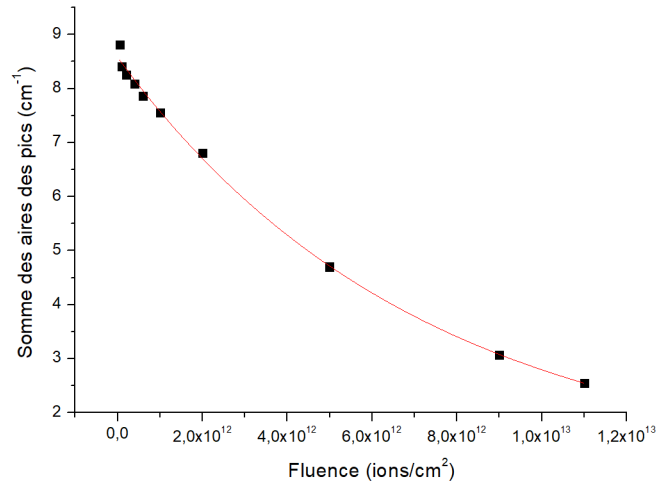


FIGURE 69 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions Zn^{26+} (650 MeV) Juillet 2019.

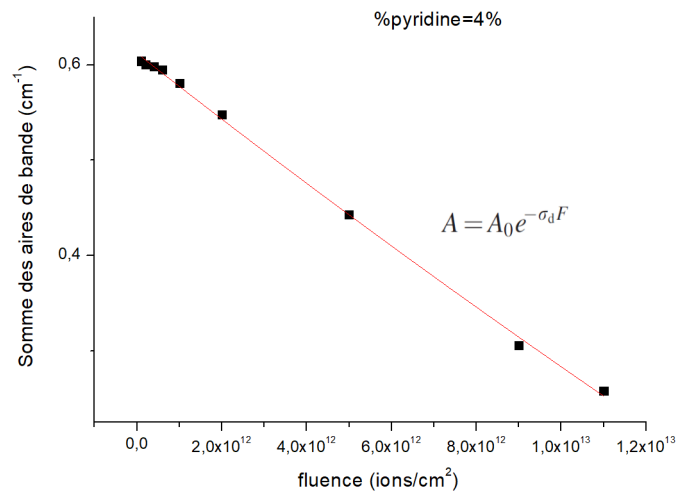


FIGURE 70 – Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0 e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 7 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions Zn^{26+} (650 MeV) en Juillet 2019.

8.3 Irradiations de la cytosine avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV

Température (K)	Bande 1100 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{cm}^2)$	Bande 1155 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{cm}^2)$	Bande 1667 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{cm}^2)$	Bande 1703 cm^{-1} $\sigma_d(10^{-13} \text{cm}^2)$
17	5.53	4.83	4.15	3.30
50	4.50	4.67	3.76	3.26
100	3.23	4.38	2.58	3.14
150	2.91	3.77	1.63	1.93
195	2.44	3.46	1.37	1.09
250	1.02	2.92	1.05	1.04
290	0.82	0.95	0.90	0.94
300	0.80	0.90	0.79	0.9
335	0.44	0.72	0.67	0.58

Tableau 19 : Valeurs des sections efficaces de destruction des bandes à 1100 cm^{-1} , à 1155 cm^{-1} , à 1100 cm^{-1} et à 1703 cm^{-1} associées à la cytosine.

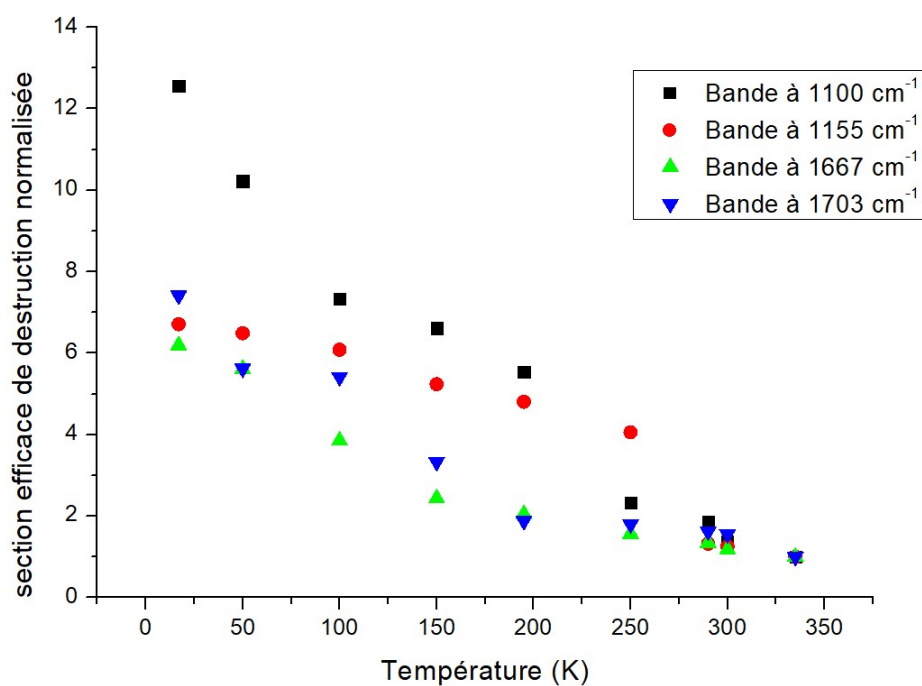


FIGURE 71 – Évolution de la section efficace de destruction normalisée à $\sigma_d = 1$ à 335 K des bandes à 1100 cm^{-1} , à 1155 cm^{-1} , à 1100 cm^{-1} et à 1703 cm^{-1} associées à la cytosine en fonction de la température.

8.4 Irradiations de l'adénine en fonction de la température pour différents projectiles

8.4.1 Irradiations de l'adénine avec les ions Ca^{10+} d'énergie 230 MeV en fonction de la température

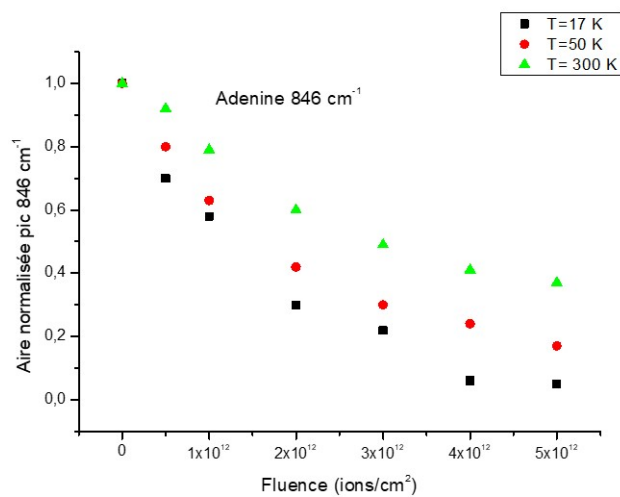


FIGURE 72 – Évolution de l'aire de la bande à 846 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

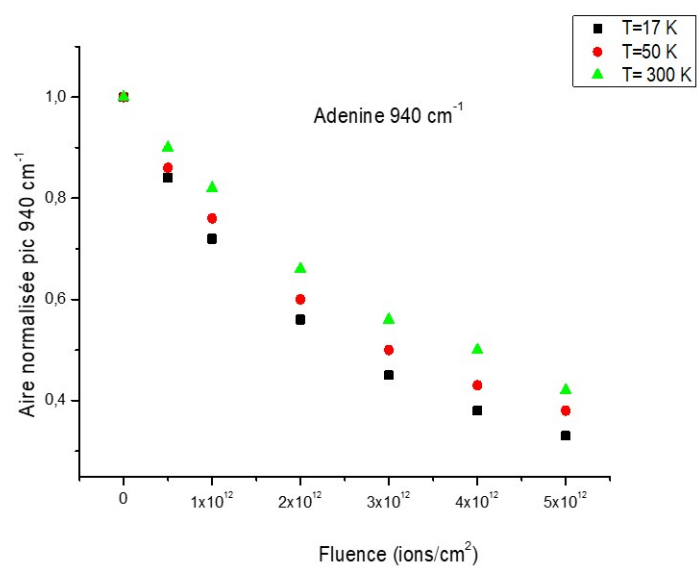


FIGURE 73 – Évolution de l'aire de la bande à 940 cm⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.

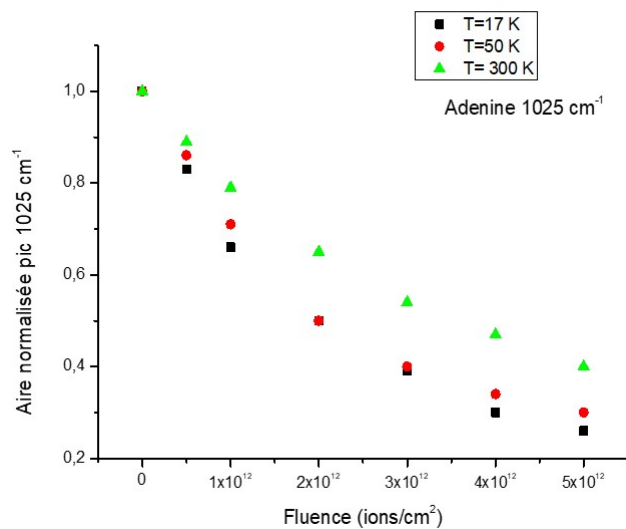


FIGURE 74 – Évolution de l'aire de la bande à 1025 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

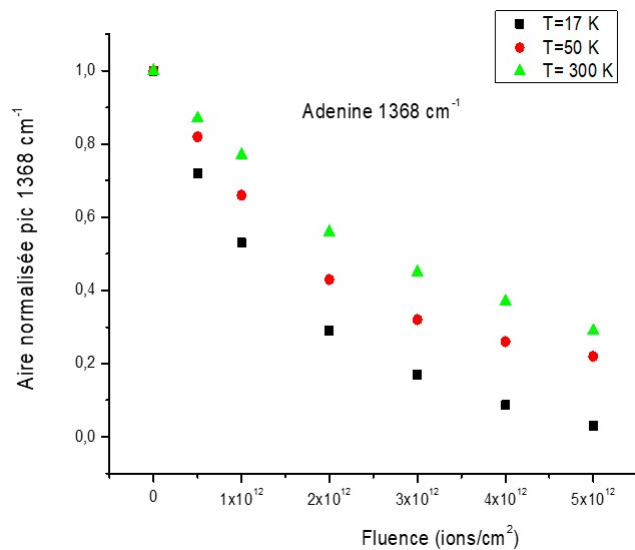


FIGURE 75 – Évolution de l'aire de la bande à 1368 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

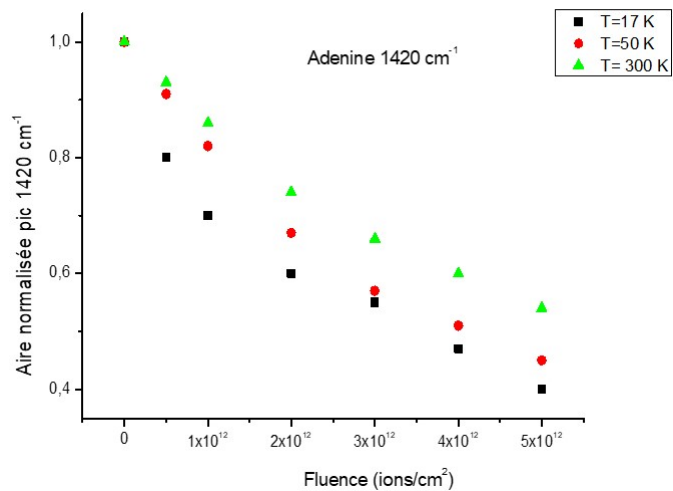


FIGURE 76 – Évolution de l'aire de la bande à 1420 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

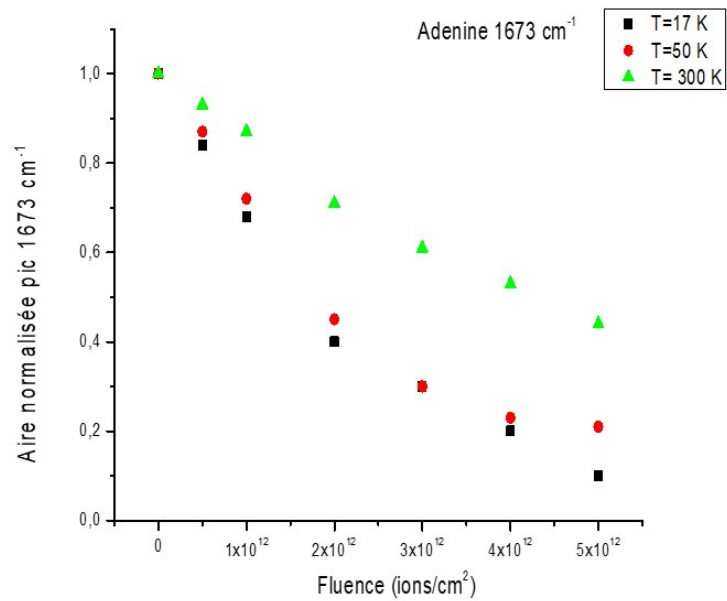


FIGURE 77 – Évolution de l'aire de la bande à 1673 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

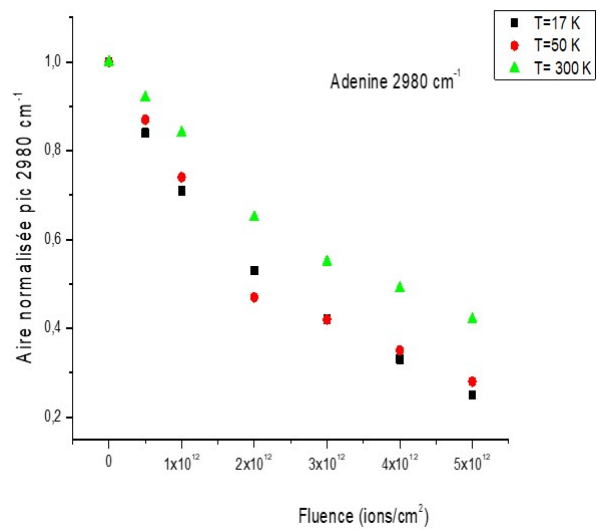


FIGURE 78 – Évolution de l'aire de la bande à 2980 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

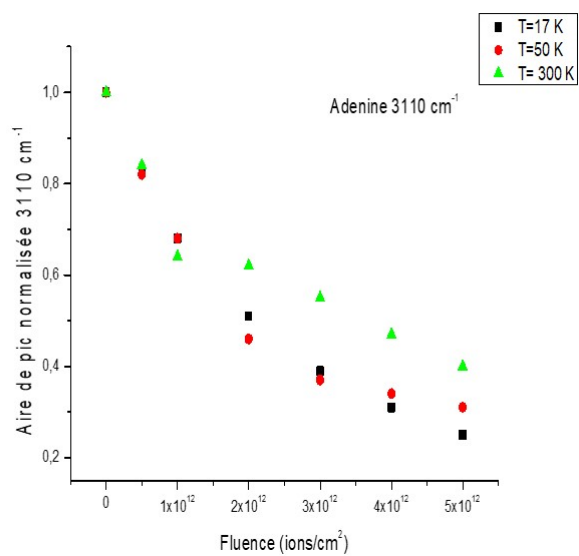


FIGURE 79 – Évolution de l'aire de la bande à 3110 cm^{-1} en fonction de la fluence et de la température.

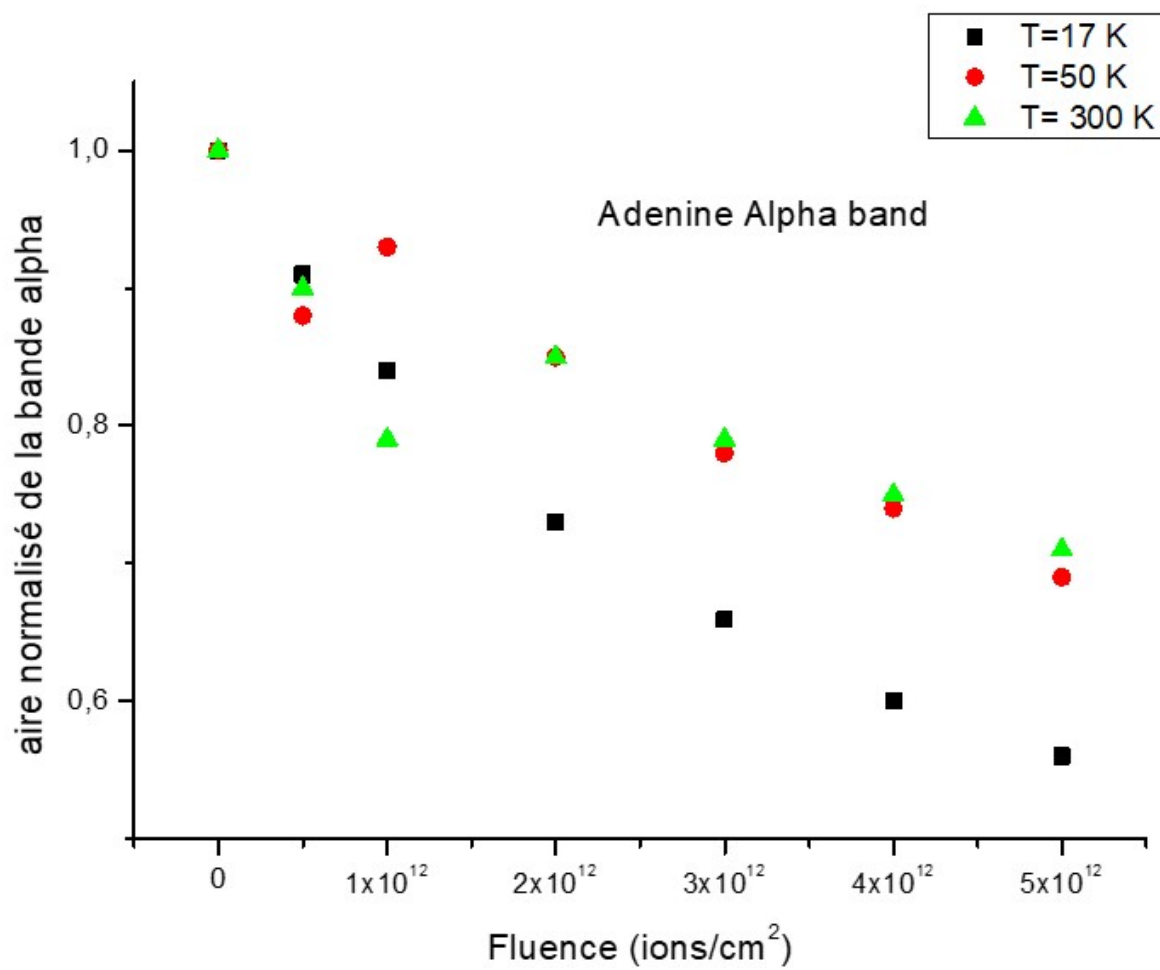


FIGURE 80 – Évolution de l'aire de la bande α en fonction de la fluence et de la température.

8.4.2 Irradiations de l'adénine avec les ions Ni^{24+} d'énergie 632 MeV en fonction de la température

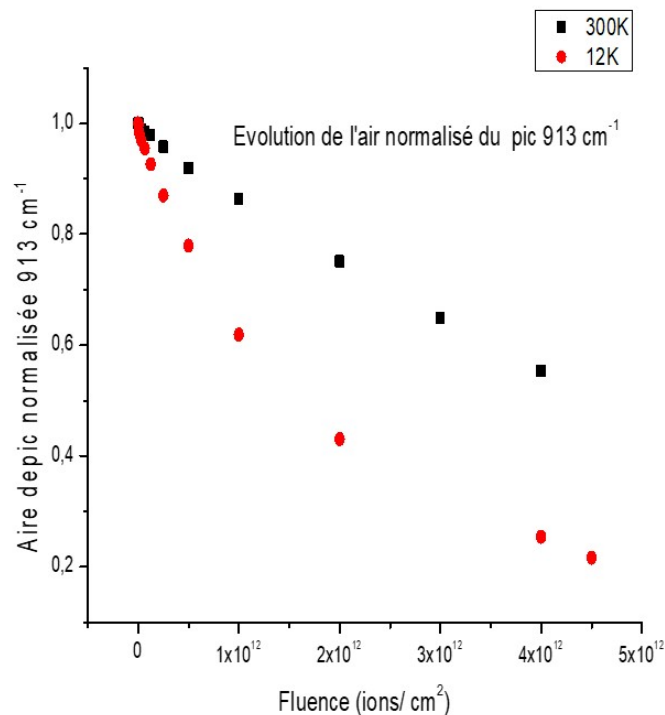


FIGURE 81 – Évolution de l'aire de la bande à 914 cm^{-1} en fonction de la fluence tracée au cours de cette thèse. Expérience de l'adénine irradiée avec les ions Ni^{24+} (632 MeV) en 2017 [60].

Température	Section efficace de destruction
12 K	$5,19 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
300 K	$1,43 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$

Tableau 19 : Valeurs de sections efficaces de destruction de l'adénine déterminées à 17 K et à 300 K.

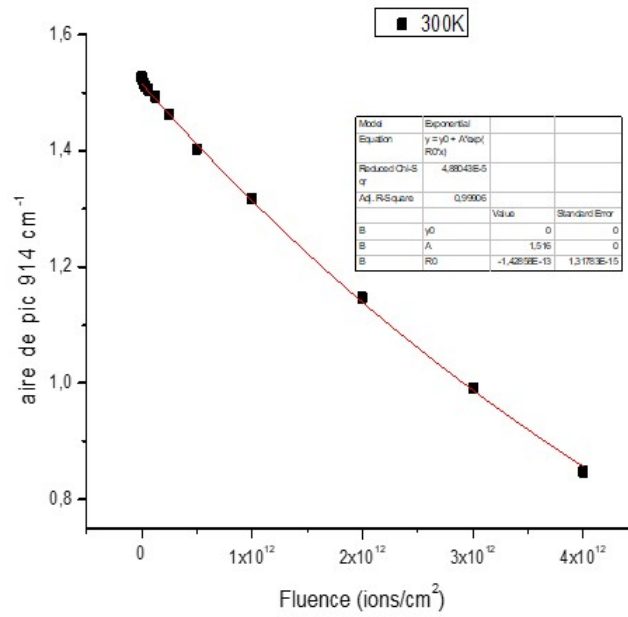


FIGURE 82 – Ajustement de l'aire de la bande à 914 cm^{-1} en fonction de la fluence des ions Ni^{24+} (632 MeV) avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$ à 300 K.

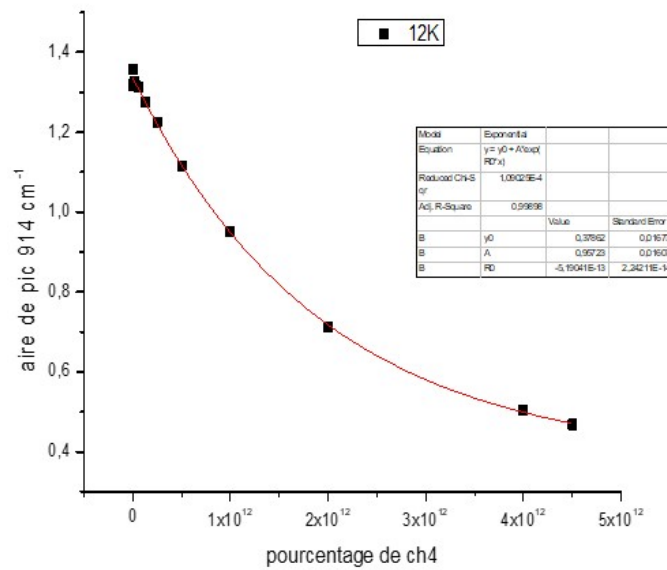


FIGURE 83 – Ajustement de l'aire de la bande à 914 cm^{-1} en fonction de la fluence des ions Ni^{24+} (632 MeV) avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$ à 12 K.

Table des figures

1	Schéma des nucléotides et des nucléobases purines et pyrimidines présentes dans l'ADN et l'ARN.	9
2	formule de la Pyridine et du Benzène.	9
3	Énergie du rayonnement cosmique pour des protons, des alphas et différents éléments lourds. Crédits : Juan A. Aguilar, Universidad de Granada.	11
4	Énergie des différents éléments du vent solaire, intégrée sur l'année 2002. Figure extraite de [41].	13
5	Schéma représentant une collision élastique entre un ion de masse m_1 , de numéro atomique Z_1 , de vitesse v_1 , d'énergie cinétique incidente E_1 et de paramètre d'impact b et un atome-cible de masse m_2 , de numéro atomique Z_2 au repos dans le référentiel du laboratoire. θ_1 et θ_2 représentent respectivement l'angle de diffusion du projectile et l'angle de recul de la cible après la collision.	15
6	Schéma présentant le pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des projectiles. A basse énergie, le pouvoir d'arrêt nucléaire est dominant.	17
7	Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans une glace de pyridine pure en fonction de l'énergie du projectile des ions oxygène (O) calculés avec SRIM [47].	20
8	Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans une glace de pyridine pure en fonction de l'énergie du projectile des ions zinc (Zn^{26+}) calculées avec SRIM [47].	21
9	Différents modes de vibration pour la molécule d'eau.	24
10	Le GANIL.	25
11	Dispositif ARIBE avec les différentes lignes de faisceaux LHI.	26
12	Schéma du dispositif de balayage utilisé pour la normalisation de l'intensité du faisceau d'ion sur ARIBE. Le dispositif qui permet d'effectuer la dosimétrie est composée des plaques de balayage par rapport aux directions X et Y, un collimateur et une cage de Faraday.	27
13	Photo du dispositif M3 Multi Analysis Chamber.	28
14	Photo du porte échantillon utilisé pour les irradiations au GSI.	29
15	Photo du porte échantillon d'adénine utilisé pour les irradiations à ATOMKI.	30
16	Photo de CASIMIR.	31
17	Tête froide de CASIMIR (a), porte échantillon avec le bouclier (b) et porte échantillon sans bouclier avec une fenêtre de ZnSe (c).	32
18	Schéma de CASIMIR avec le porte-échantillon et son bouclier, l'aiguille d'injection des gaz et le faisceau infrarouge du spectromètre.	33
19	Photographie du dispositif CASIMIR. La rampe de mélange est visible au premier plan, tandis que la tête froide et le spectromètre infrarouge le sont au second plan.	34
20	Spectre d'absorption infrarouge de la pyridine à 12 K.	36

21	Spectres d'absorption infrarouge de la glace de pyridine pure à 12 K : (a) de la glace de pyridine pure avant (ligne en bleu) et après irradiation avec une fluence de $1.1 \cdot 10^{13}$ ions/cm ² (ligne en rouge) avec les ions Zn ²⁶⁺ d'énergie 650 MeV et (b) de la glace de pyridine pure avant (ligne en bleu) et après irradiation avec une fluence de $2.3 \cdot 10^{15}$ ions/cm ² (ligne en rouge) avec les ions O ⁶⁺ d'énergie 90 keV.	37
22	Évolution de la densité de colonne de la pyridine (bande 711 cm ⁻¹) en fonction de la fluence durant l'irradiation avec les ions Zn ²⁶⁺ d'énergie 650 MeV. La courbe correspond à l'ajustement avec l'équation 21.	40
23	Évolution de la densité de colonne de la pyridine (bande 711 cm ⁻¹) en fonction de la fluence au cours de l'irradiation avec les ions O ⁶⁺ d'énergie 90 keV pour les trois expériences (comme indiqué, réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018). Les courbes correspondent à l'ajustement avec l'équation 22.	41
24	Dépendance de la section efficace de destruction en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans le cas des irradiations de la pyridine pure avec les faisceaux d'ions O ⁶⁺ (90 keV), Zn ²⁶⁺ (650 MeV) et U ³²⁺ (116 MeV) [60].	44
25	Spectres FTIR des glaces : (a) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (19 : 1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 6×10^{12} ions cm ⁻² (ligne inférieure), de (b) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (1 : 0.73) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 3.5×10^{12} ions cm ⁻² et de (c) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (1 : 20) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 1.1×10^{13} ions cm ⁻² (ligne inférieure) avec des faisceaux d'ions de Zn ²⁶⁺ d'énergie 650 MeV à 12 K. Les spectres «avant irradiation» ont été légèrement décalés sur l'axe d'absorbance pour une meilleure visibilité.	47
26	Spectres FTIR des glaces : (a) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (3 :1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 8×10^{14} ions cm ⁻² (ligne inférieure), de (b) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (1 :1) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 2.12×10^{15} ions cm ⁻² et de (c) <i>Py</i> : <i>H₂O</i> (1 :5) glace avant (ligne supérieure) et après irradiation avec une fluence de 1.4×10^{15} ions cm ⁻² (ligne inférieure)avec les faisceaux O ⁶⁺ d'énergie 90 keV à 12 K.	49
27	Évolution des valeurs de sections efficaces de destruction en fonction du pourcentage de pyridine : moyenne des sections efficaces de destruction (ligne pointillée) et section efficace de destruction obtenue à partir de la somme de toutes les aires de bande (ligne pleine) : a), b) et c) avec le faisceau d'ions O ⁶⁺ (90 keV) à 12 K en novembre 2017, avril 2018 et novembre 2018, respectivement. d)avec le Faisceau d'ion Zn ²⁶⁺ (650 MeV), juillet 2019.	53
28	Évolution de la moyenne des sections efficaces de destruction, normalisées à $\sigma_d = 1$ pour la pyridine pure à 100 % en fonction du pourcentage de pyridine pour les ions O ⁶⁺ (90 keV) des expériences réalisées en Novembre 2017, Avril 2018 et Novembre 2018.	54

29	Moyenne des sections efficaces de destruction, normalisées à $\sigma_d = 1$ pour la pyridine pure à 100 % en fonction du pourcentage de pyridine pour les ions Zn^{26+} (650 MeV) et les ions O^{6+} (90 keV).	55
30	Irradiations avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 MeV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau.	59
31	Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau (expérience de Novembre 2017).	60
32	Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau (expérience Avril 2018).	61
33	Irradiations des glaces de mélange de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV : évolution de la section efficace de destruction de l'eau en fonction du pourcentage de pyridine dans la matrice d'eau (expérience de Novembre 2018).	61
34	Évolution de la densité de colonne du CO_2 et du CO produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2017 ([a] et [b]).	63
35	Évolution de la densité de colonne du CO_2 et du CO produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Avril 2018 ([c] et [d]).	64
36	Évolution de la densité de colonne du CO et du CO_2 produits au cours de des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions O^{6+} d'énergie 90 keV réalisées en Novembre 2018 ([e] et [f]).	65
37	Évolution de la densité de colonne du CO_2)et du CO produits au cours des irradiations des glaces de pyridine pure et de mélanges de pyridine et d'eau avec les ions Zn^{26+} d'énergie 650 Mev réalisées en juillet 2019 ([g] et [h]).	66
38	Structure moléculaire de la cytosine.	68
39	Spectre d'absorption infrarouge de la cytosine à 20 K	71
40	Évolution de l'aire de la bande d'absorption de la cytosine à 1360 cm^{-1} durant l'irradiation avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à 295 K.	72
41	Spectres de la cytosine irradiée à 100 K avec les ion Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences.	73
42	Évolution de l'aire de bande 1280 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en avril 2019).	74

43	Évolution de l'aire de bande 1280 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en février 2020).	75
44	Évolution de l'aire de bande 1360 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la fluence à différentes températures d'irradiation (expérience réalisée en février 2020).	75
45	Évolution des sections efficaces de destruction des bandes 1240 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} de la cytosine en fonction de la température.	78
46	Évolution de la moyenne des section efficace de destruction de la cytosine en fonction de la température.	78
47	Spectres de la cytosine irradiée à 295 K avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences.	79
48	Spectres de la cytosine irradiée à 17 K avec les ions Ca^{19+} d'énergie 230 MeV à différentes fluences.	80
49	Structure moléculaire de l'adénine.	81
50	Spectre d'absorption infrarouge de l'adénine à 20 K.	82
51	Spectre d'absorption infrarouge de l'adénine à 50 K.	84
52	Évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm^{-1} de l'adénine en fonction de la fluence des ions H^+ (0.8 MeV) à différentes températures.	86
53	Évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm^{-1} de l'adénine en fonction de la fluence des ions He^{2+} (3.2 MeV) à différentes températures.	86
54	Évolution de l'aire normalisée de la bande à 914 cm^{-1} de l'adénine en fonction de la fluence des ions Ca^{10+} (230 MeV) à différentes températures.	87
55	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions H^+ (0.8 MeV).	89
56	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions He^{2+} (3.2 MeV).	90
57	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction de la température pour les expériences réalisées avec les ions Ca^{10+} (230 MeV).	91
58	Évolution de la section efficace de destruction normalisée à $\sigma_d=1$ à 300 K de l'adénine et de la cytosine en fonction de la température.	94
59	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles dans la gamme de température [12K-20K].	95
60	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles à 300K.	96
61	Évolution de la section efficace de destruction de l'adénine et de la cytosine [60] en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions projectiles à basse température.	97
62	Ajustement de la densité de colonne associée aux bandes à 991 cm^{-1} (A), à 1030 cm^{-1} (B), à 1068 cm^{-1} (C), à 1146 cm^{-1} (D), à 1438 cm^{-1} (E) et à 1581 cm^{-1} (F) de la pyridine en fonction de la fluence ajustée avec l'équation $N = N_0 e^{-\sigma_d F} + N_1 F + N_2$	104

63	Ajustement des aires de bandes d'absorption à 991 cm ⁻¹ (A), à 1030 cm ⁻¹ (B), à 1068 cm ⁻¹ (C), à 1146 cm ⁻¹ (D), à 1438 cm ⁻¹ (E) et à 1581 cm ⁻¹ (F) en fonction de la fluence avec l'équation $A = A_0e^{-\sigma_d F}$	107
64	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O ⁶⁺ (90 keV) en Novembre 2017.	108
65	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 60 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions O ⁶⁺ (90 keV) en Novembre 2017.	109
66	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O ⁶⁺ (90 keV) avril 2018.	109
67	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence avec l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions O ⁶⁺ (90 keV) Novembre 2018.	110
68	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 7 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions O ⁶⁺ (90 keV) en Novembre 2018.	110
69	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence avec l'équation $A = A_0e^{-\sigma_d F}$. Expérience de la pyridine pure irradiée avec les ions Zn ²⁶⁺ (650 MeV) Juillet 2019.	111
70	Ajustement de la somme des aires de bandes en fonction de la fluence à l'aide de l'équation $N = N_0e^{-\sigma_d F} + N_1F + N_2$. Expérience de la glace avec une concentration de la 7 % dans la matrice d'eau irradiée avec les ions Zn ²⁶⁺ (650 MeV) en Juillet 2019.	111
71	Évolution de la section efficace de destruction normalisée à $\sigma_d = 1$ à 335 K des bandes à 1100 cm ⁻¹ , à 1155 cm ⁻¹ , à 1100 cm ⁻¹ et à 1703 cm ⁻¹ associées à la cytosine en fonction de la température.	112
72	Évolution de l'aire de la bande à 846 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	113
73	Évolution de l'aire de la bande à 940 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	114
74	Évolution de l'aire de la bande à 1025 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	115
75	Évolution de l'aire de la bande à 1368 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	115
76	Évolution de l'aire de la bande à 1420 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	116
77	Évolution de l'aire de la bande à 1673 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	116

78	Évolution de l'aire de la bande à 2980 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	117
79	Évolution de l'aire de la bande à 3110 cm ⁻¹ en fonction de la fluence et de la température.	117
80	Évolution de l'aire de la bande α en fonction de la fluence et de la température.	118
81	Évolution de l'aire de la bande à 914 cm ⁻¹ en fonction de la fluence tracée au cours de cette thèse. Expérience de l'adénine irradiée avec les ions Ni ²⁴⁺ (632 MeV) en 2017 [60].	119
82	Ajustement de l'aire de la bande à 914 cm ⁻¹ en fonction de la fluence des ions Ni ²⁴⁺ (632 MeV) avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$ à 300 K.	120
83	Ajustement de l'aire de la bande à 914 cm ⁻¹ en fonction de la fluence des ions Ni ²⁴⁺ (632 MeV) avec l'équation $A = A_0 e^{-\sigma_d F}$ à 12 K.	120

Références

- [1] Jamie E. Elsila, Daniel P. Glavin, and Jason P. Dworkin. Cometary glycine detected in samples returned by stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(9) :1323–1330, 2009.
- [2] Zita Martins, Oliver Botta, Marilyn L. Fogel, Mark A. Sephton, Daniel P. Glavin, Jonathan S. Watson, Jason P. Dworkin, Alan W. Schwartz, and Pascale Ehrenfreund. Extraterrestrial nucleobases in the murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1) :130–136, 2008.
- [3] Kathrin Altwegg, Hans Balsiger, Akiva Bar-Nun, Jean-Jacques Berthelier, Andre Bieler, Peter Bochsler, Christelle Briois, Ursina Calmonte, Michael R Combi, Hervé Cottin, Johan De Keyser, Frederik Dhooghe, Bjorn Fiethe, Stephen A Fuselier, Sébastien Gasc, Tamas I Gombosi, Kenneth C Hansen, Myrtha Haessig, Annette Jäckel, Ernest Kopp, Axel Korth, Lena Le Roy, Urs Mall, Bernard Marty, Olivier Mousis, Tobias Owen, Henri Rème, Martin Rubin, Thierry Sémon, Chia-Yu Tzou, James Hunter Waite, and Peter Wurz. Prebiotic chemicals-amino acid and phosphorus-in the coma of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Science advances*, 2(5) :e1600285, May 2016.
- [4] Stanley L. Miller. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117(3046) :528–529, 1953.
- [5] S. Pilling, D. P. P. Andrade, E. M. do Nascimento, R. R. T. Marinho, H. M. Boechat-Roberty, L. H. de Coutinho, G. G. B. de Souza, R. B. de Castilho, R. L. Cavasso-Filho, A. F. Lago, and A. N. de Brito. Photostability of gas- and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft x-rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 411(4) :2214–2222, 2011.
- [6] G. M. Muñoz Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H. P. Thiemann, A. Brack, and J. M. Greenberg. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *nat*, 416(6879) :403–406, March 2002.
- [7] Brant Jones, Ralf Kaiser, and Giovanni Strazzulla. Uv-vis, infrared, and mass spectroscopy of electron irradiated frozen oxygen and carbon dioxide mixtures with water. *The Astrophysical Journal*, 781, 02 2014.
- [8] Augé, B., Dartois, E., Engrand, C., Duprat, J., Godard, M., Delauche, L., Bardin, N., Mejía, C., Martinez, R., Muniz, G., Domaracka, A., Boduch, P., and Rothard, H. Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions - clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites. *Astronomy and Astrophysics*, 592 :A99, 2016.
- [9] Patrice Theulé, Jennifer Noble, and Pierre Ghesquiere. *Thermal Reactivity Dynamics in Interstellar Ice*, pages 149–155. 01 2018.
- [10] E. Dartois, C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, L. Remusat, N. Bardin, G. Briani, S. Mostefaoui, G. Morinaud, B. Crane, N. Szwec, L. Delauche,

-
- F. Jamme, Ch. Sandt, and P. Dumas. UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus*, 224 :243–252, May 2013.
- [11] Debjani Roy, Katayoun Najafian, and Paul von Ragué Schleyer. Chemical evolution : The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(44) :17272–17277, 2007.
- [12] Alessandra Ricca, Charles W. Bauschlicher, and E.L.O. Bakes. A computational study of the mechanisms for the incorporation of a nitrogen atom into polycyclic aromatic hydrocarbons in the titan haze. *Icarus*, 154(2) :516–521, 2001.
- [13] Nick Lane. Thermodynamics, formamide, and the origin of life : Comment on "formamide and the origin of life" by r. saladino et al. *Physics of Life Reviews*, 9 :105–6 ; discussion 121, 03 2012.
- [14] Max P. Bernstein, Scott A. Sandford, Louis J. Allamandola, Sherwood Chang, and Maureen A. Scharberg. Organic Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *APJ*, 454 :327, November 1995.
- [15] Marla Moore and Reggie Hudson. Production of complex molecules in astrophysical ices. *Proceedings of The International Astronomical Union*, 1, 08 2006.
- [16] R. I. Kaiser, A. M. Stockton, Y. S. Kim, E. C. Jensen, and R. A. Mathies. On the Formation of Dipeptides in Interstellar Model Ices. *APJ*, 765(2) :111, March 2013.
- [17] P. A. Gerakines, M. H. Moore, and R. L. Hudson. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus*, 170(1) :202–213, July 2004.
- [18] Reggie Hudson, Marla Moore, Jason Dworkin, Mildred Martin, and Zachary Pozun. Amino acids from ion-irradiated nitrile-containing ices. *Astrobiology*, 8 :771–9, 09 2008.
- [19] Diana P. P. Andrade, Ana L. F. de Barros, Jingjie Ding, Hermann Rothard, Philippe Boduch, and Enio F. da Silveira. Acetone degradation by cosmic rays in the solar neighbourhood and in the galactic centre. *mnras*, 444(4) :3792–3801, 2014.
- [20] A. L. F. de Barros, A. Domaracka, D. P. P. Andrade, P. Boduch, H. Rothard, and E. F. da Silveira. Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues. *mnras*, 418(2) :1363–1374, December 2011.
- [21] A.L.F. de Barros, E. Seperuelo Duarte, L.S. Farenzena, E.F. da Silveira, A. Domaracka, H. Rothard, and P. Boduch. Destruction of co ice and formation of new molecules by irradiation with 28keV o_6^+ ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(9) :852–855, 2011.
- [22] Karin I. Öberg. Photochemistry and astrochemistry : Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical Reviews*, 116(17) :9631–9663, 2016. PMID : 27099922.

-
- [23] F. Islam, G. Baratta, and M. Palumbo. Simultaneous UV- and ion processing of astrophysically relevant ices the case of CH₃OH :N₂ solid mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 561, 2014.
- [24] G. M. Muñoz Caro, E. Dartois, P. Boduch, H. Rothard, A. Domaracka, and A. Jiménez-Escobar. Comparison of UV and high-energy ion irradiation of methanol :ammonia ice. *Astronomy and Astrophysics*, 566 :A93, 2014.
- [25] Hermann Rothard, Alicja Domaracka, Philippe Boduch, Maria Elisabetta Palumbo, Giovanni Strazzulla, Enio F da Silveira, and Emmanuel Dartois. Modification of ices by cosmic rays and solar wind. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(6) :062001, feb 2017.
- [26] Michel Nuevo, Stefanie N. Milam, Scott A. Sandford, Jamie E. Elsila, and Jason P. Dworkin. Formation of uracil from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in pure H₂O ices. *Astrobiology*, 9(7) :683–695, 2009. PMID : 19778279.
- [27] Michel Nuevo, Yu-Jung Chen, Wei-Jie Hu, Jun-Ming Qiu, Shang-Ruei Wu, Hok-Sum Fung, Ching-Chi Chu, Tai-Sone Yih, Wing-Huen Ip, and C-Y Robert Wu. Irradiation of pyrimidine in pure H₂O ice with high-energy ultraviolet photons. *Astrobiology*, 14(2) :119–131, February 2014.
- [28] Raffaele Saladino, Eleonora Carota, Giorgia Botta, Mikhail Kapralov, Gennady Timoshenko, Alexei Rozanov, Krasavin Eugene, and Ernesto Di Mauro. First evidence on the role of heavy ion irradiation of meteorites and formamide in the origin of biomolecules. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 46, 12 2016.
- [29] Z. Peeters, O. Botta, S. B. Charnley, Z. Kisiel, Y. J. Kuan, and P. Ehrenfreund. Formation and photostability of n-heterocycles in space i. the effect of nitrogen on the photostability of small aromatic molecules. *Astronomy and Astrophysics*, 433(2) :583–590, apr 2005. Copyright : Copyright 2008 Elsevier B.V., All rights reserved.
- [30] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons : The infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *apjs*, 71 :733, December 1989.
- [31] Pascale Ehrenfreund and Jan Cami. Cosmic carbon chemistry : From the interstellar medium to the early earth. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2 :a002097, 12 2010.
- [32] A.G.G.M. Tielens. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46(1) :289–337, 2008.
- [33] S.M. Hörst, R.V. Yelle, A. Buch, N. Carrasco, G. Cernogora, O. Dutuit, E. Quirico, E. Sciamma-O’Brien, M.A. Smith, Á. Somogyi, C. Szopa, R. Thissen, and V. Vuitton. Formation of amino acids and nucleotide bases in a titan atmosphere simulation experiment. *Astrobiology*, 12(9) :809–817, 2012. PMID : 22917035.
- [34] J. Hunter Waite, Hasso Niemann, Roger V. Yelle, Wayne T. Kasprzak, Thomas E. Cravens, Janet G. Luhmann, Ralph L. McNutt, Wing-Huen Ip, David Gell, Virginie De La Haye, Ingo Müller-Wordag, Brian Magee, Nathan Borggren, Steve Ledvina,

-
- Greg Fletcher, Erin Walter, Ryan Miller, Stefan Scherer, Rob Thorpe, Jing Xu, Bruce Block, and Ken Arnett. Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of titan. *Science*, 308(5724) :982–986, 2005.
- [35] A. J. Coates, F. J. Crary, G. R. Lewis, D. T. Young, J. H. Waite Jr., and E. C. Sittler Jr. Discovery of heavy negative ions in titan’s ionosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(22), 2007.
- [36] F.J. Crary, B.A. Magee, K. Mandt, J.H. Waite, J. Westlake, and D.T. Young. Heavy ions, temperatures and winds in titan’s ionosphere : Combined Cassini CAPS and INMS observations. *Planetary and Space Science*, 57(14) :1847–1856, 2009.
- [37] R. Johnson, John Cooper, L. Lanzerotti, and Giovanni Strazzulla. Radiation formation of a non-volatile comet crust. *Astronomy and Astrophysics*, 187 :889, 10 1987.
- [38] John Cooper, Eric Christian, John Richardson, and Wy Li. Proton irradiation of centaur, kuiper belt, and oort cloud objects at plasma to cosmic ray energy. *Earth Moon and Planets*, 92 :261–277, 06 2003.
- [39] C. Shen, J.M. Greenberg, WA Schutte, and E. Dishoeck. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361:20031669>, 415, 02 2004.
- [40] LO’C Drury, DC Ellisson, and J-P Meyer. Interpreting the cosmic ray composition. *Nuclear Physics A*, 663-664 :843c–846c, 2000.
- [41] Richard Mewaldt, C. Cohen, G. Mason, D. Haggerty, and Mihir Desai. Long-term fluences of solar energetic particles from h to fe. *Space Science Reviews*, 130, 09 2007.
- [42] J P Biersack. Range of recoil atoms in isotropic stopping materials. *Z. Phys.*, 211 : 495-501(1968).
- [43] H. Bethe. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Annalen der Physik*, 397(3) :325–400, 1930.
- [44] Reimar Spohr. *Ion tracks and microtechnology principles and applications*. Vieweg, 1990.
- [45] J Lindhard, M Scharff, and H E SchiØtt. Range concepts and heavy ion ranges (notes on atomic collisions, ii). *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.*
- [46] O B Firsov. A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions. *Zhur. Eksptl’. i Teoret. Fiz.*
- [47] James F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11) :1818–1823, 2010.
- [48] A. El Hajji and S. Zaydoun. Chapitre III. *Cours de Spectroscopie Infrarouge, Master sciences analytiques, faculté des sciences Rabat, Université Mohammed V-Adgal*, pages 1–27, 2009.

-
- [49] E. Dartois, B Augé, P Boduch, R Brunetto, M Chabot, A Domaracka, J J Ding, O Kamalou, X Y Lv, H Rothard, E F Da Silveira, and J C Thomas. Heavy ion irradiation of crystalline water ice Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield. *Astronomy and Astrophysics*, 576 :1–7, 2015.
- [50] E. Dartois, J. J. Ding, A. L.F. de Barros, P. Boduch, R. Brunetto, M. Chabot, A. Domaracka, M. Godard, X. Y. Lv, C. F. Mejía Guamán, T. Pino, H. Rothard, E. F. da Silveira, and J.C. Thomas. Swift heavy ion irradiation of water ice from MeV to GeV energies : Approaching true cosmic ray compaction. *Astronomy and Astrophysics - A&A*, 557 :A97, 2013. Experiments at GANIL ; Heavy ion projectiles were delivered on the IRRSUD, SME, and LISE beam lines between July 2008 and June 2012.
- [51] Brandon M. McMurtry, A. Turner, Sean E. J. Saito, and R. Kaiser. On the formation of niacin (vitamin b3) and pyridine carboxylic acids in interstellar model ices. *Chemical Physics*, 472 :173–184, 2016.
- [52] X. Y. Lv, A. L. F. de Barros, P. Boduch, V. Bordalo, E. F. da Silveira, A. Domaracka, D. Fulvio, C. A. Hunniford, T. Langlinay, N. J. Mason, R. W. McCullough, M. E. Palumbo, S. Pilling, H. Rothard, and G. Strazzulla. Implantation of multiply charged carbon ions in water ice. *aap*, 546 :A81, October 2012.
- [53] Eduardo Seperuelo Duarte, Philippe Boduch, Hermann Rothard, Thierry Been, E. Dartois, L. S. Farenzena, and E.F. Da Silveira. Heavy ion irradiation of condensed CO₂ : sputtering and molecule formation. *Astronomy and Astrophysics - AA*, 502 :599–603, 2009.
- [54] Christian Hubert. *Characterization of radiation damage induced by swift heavy ions in graphite*. PhD thesis, Technische Universitat Darmstadt, Darmstadt, May 2016.
- [55] Péter Herczku, Duncan V. Mifsud, Sergio Ioppolo, Zoltán Juhász, Zuzana Kaňuchová, Sándor T. S. Kovács, Alejandra Traspas Muiña, Perry A. Hailey, István Rajta, István Vajda, Nigel J. Mason, Robert W. McCullough, Béla Paripás, and Béla Sulik. The ice chamber for astrophysics–astrochemistry (ica) : A new experimental facility for ion impact studies of astrophysical ice analogs. *Review of Scientific Instruments*, 92(8) :084501, 2021.
- [56] Mickaël Mélot. *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d’arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*. PhD thesis, 10 2003.
- [57] Basile Augé. *Effets du rayonnement cosmique galactique sur les petits corps glacés du système solaire externe : indices pour la formation de la matière organique des micrométéorites antarctiques ultracarbonées*. Theses, Université de Caen Normandie, October 2017.
- [58] S. Pilling, D. P. P. Andrade, E. F. da Silveira, H. Rothard, A. Domaracka, and P. Boduch. Formation of unsaturated hydrocarbons in interstellar ice analogues by cosmic rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 423(3) :2209–2221, 2012.

-
- [59] Prudence Ada Bibang, Aditya Agnihotri, Basile Augé, Philippe Boduch, Charles Desfrancois, Alicja Domaracka, Frédéric Lecomte, Bruno Manil, Rafael Martinez, Gabriel Muniz, Nicolas Nieuwjaer, and Hermann Rothard. Ion radiation in icy space environments : Synthesis and radioresistance of complex organic molecules. *Low Temperature Physics*, 45(6) :590–597, June 2019.
- [60] Gabriel Silva vignoli muniz. *Irradiation de molécules aromatiques hétérocycliques à basse température : le lien avec l’astrochimie*. Theses, Normandie Université, June 2017.
- [61] A. de Barros, P. Boduch, A. Domaracka, H. Rothard, and E. Da Silveira. Radiolysis of astrophysical ices by heavy ion irradiation : Destruction cross section measurement. *Low Temperature Physics*, 38(8) :759–765, August 2012.
- [62] Christian Mejía G., A. Barros, V. Bordalo, Enio da Silveira, P. Boduch, Alicja Domaracka, and H. Rothard. Cosmic ray-ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 433 :2368–2379, 08 2013.
- [63] D. Andrade, A. L. F. Barros, S. Pilling, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch, and Ê. F. Silveira. Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 430 :787–796, 2013.
- [64] Cíntia A. P. da Costa, Gabriel S. Vignoli Muniz, Philippe Boduch, Hermann Rothard, and Enio F. da Silveira. Valine radiolysis by H^+ , He^+ , N^+ , and S^{+15} MeV ions. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(5), 2020.
- [65] A. L. F. de Barros, P. Boduch, A. Domaracka, H. Rothard, and E. F. da Silveira. Radiolysis of astrophysical ices by heavy ion irradiation : Destruction cross section measurement. *Low Temperature Physics*, 38(8) :759–765, 2012.
- [66] Philippe Boduch, Emmanuel Dartois, Ana L F de Barros, Enio F da Silveira, Alicja Domaracka, Xue-Yang Lv, Maria Elisabetta Palumbo, Sergio Pilling, Hermann Rothard, Eduardo Seperuelo Duarte, and Giovanni Strazzulla. Radiation effects in astrophysical ices. *Journal of Physics : Conference Series*, 629 :012008, jul 2015.
- [67] Sergio Pilling, Eduardo Seperuelo Duarte, Alicja Domaracka, Hermann Rothard, Philippe Boduch, and Enio Frota Da Silveira. Radiolysis of H_2O : CO_2 ices by heavy energetic cosmic ray analogs. *Astronomy and Astrophysics*, 523 :A77, 2010.
- [68] Gabriel S Vignoli Muniz, C. Mejía, R. Martinez, B. Augé, H. Rothard, A. Domaracka, and P. Boduch. Radioresistance of adenine to cosmic rays. *Astrobiology*, 17 4 :298–308, 2017.
- [69] Nicholas L. Evans, Chris J. Bennett, Susanne Ullrich, and Ralf I. Kaiser. On the interaction of adenine with ionizing radiation : Mechanistical studies and astrobiological implications. *The Astrophysical Journal*, 730(2) :69, mar 2011.
- [70] Perry A. Gerakines, Reggie L. Hudson, Marla H. Moore, and Jan-Luca Bell. In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140k. *Icarus*, 220(2) :647–659, 2012.

-
- [71] Perry A. Gerakines, Reggie L. Hudson, Marla H. Moore, and Jan-Luca Bell. In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140K. *Icarus*, 220(2) :647–659, August 2012.
- [72] Perry A. Gerakines and R. L. Hudson. The Radiolytic Destruction of Glycine Diluted in H₂O and CO₂ Ice : Implications for Mars and Other Planetary Environments. In *AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #45*, volume 45 of *AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts*, page 400.05, October 2013.
- [73] Christopher K. Materese, Perry A. Gerakines, and Reggie L. Hudson. The radiation stability of thymine in solid h₂o. *Astrobiology*, 20(8) :956–963, 2020. PMID : 32315542.
- [74] J. Bouwman, A. L. Mattioda, H. Linnartz, and L. J. Allamandola. Photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmic water ice. I. Mid-IR spectroscopy and photoproducts. *aap*, 525 :A93, January 2011.
- [75] MC Castrovilli, P Markush, P Bolognesi, P Rousseau, S Maclot, A Cartoni, R De-launay, A Domaracka, J Kočiček, BA Huber, and L Avaldi. Fragmentation of pure and hydrated clusters of 5br-uracil by low energy carbon ions : observation of hydrated fragments. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 19(30) :19807—19814, August 2017.
- [76] Prudence C. J. Ada Bibang, Aditya N. Agnihotri, Philippe Boduch, Alicja Domaracka, Zuzana Kanuchova, and Hermann Rothard. Radiolysis of pyridine in solid water. *European Physical Journal D*, 75(2) :57, February 2021.
- [77] R. Martinez, A. N. Agnihotri, Ph. Boduch, A. Domaracka, D. Fulvio, G. Muniz, M. E. Palumbo, H. Rothard, and G. Strazzulla. Production of hydronium ion (h₃o)⁺ and protonated water clusters (h₂o)nh⁺ after energetic ion bombardment of water ice in astrophysical environments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(37) :8001–8008, 2019. PMID : 31436998.
- [78] Prudence C. J. Ada Bibang, Aditya N. Agnihotri, Basile Augé, Philippe Boduch, Charles Desfrancois, Alicja Domaracka, Frédéric Lecomte, Bruno Manil, Rafael Martinez, Gabriel S. V. Muniz, Nicolas Nieuwjaer, and Hermann Rothard. Ion radiation in icy space environments : Synthesis and radioresistance of complex organic molecules. *Low Temperature Physics*, 45(6) :590–597, 2019.
- [79] M Sicilia, Camelia Muñoz-Caro, and Alfonso Niño. Theoretical analysis of pyridine protonation in water clusters of increasing size. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 6 :139–47, 02 2005.
- [80] Natalia Esteves-López, Stephane Coussan, Claude Dedonder-Lardeux, and Christophe Jouvét. Photoinduced water splitting in pyridine water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :25637–25644, 2016.
- [81] Xiaojuan Pang, Chenwei Jiang, Weiwei Xie, and Wolfgang Domcke. Photoinduced electron-driven proton transfer from water to an n-heterocyclic chromophore : nonadiabatic dynamics studies for pyridine–water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 :14073–14079, 2019.

-
- [82] G Danger, J.-B Bossa, P De Marcellus, Fabien Borget, F Duvernay, P Theulé, T Chiavassa, and L D 'hendecourt. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs : acetonitrile and amino acetonitrile. *Astronomy and Astrophysics*, 525 :A30, 2011.
- [83] Williamary Portugal, Sergio Pilling, Philippe Boduch, Hermann Rothard, and Diana P. P. Andrade. Radiolysis of amino acids by heavy and energetic cosmic ray analogues in simulated space environments : glycine zwitterion form. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 441(4) :3209–3225, May 2014.
- [84] M.S Lowenthal, R.K Khanna, and Marla H Moore. Infrared spectrum of solid isocyanic acid (hnc) : vibrational assignments and integrated band intensities. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(1) :73–78, 2002.
- [85] Z. Peeters, O. Botta, S. B. Charnley, R. Ruitkamp, and P. Ehrenfreund. The astrobiology of nucleobases. *The Astrophysical Journal*, 593(2) :L129–L132, jul 2003.
- [86] Mohamed Mathlouthi, Anne Marie Seuvre, and Jack L. Koenig. F.t.-i.r. and laser-raman spectra of cytosine and cytidine. *Carbohydrate Research*, 146(1) :1–13, 1986.
- [87] C. Mejia, A.L.F. De Barros, E. Seperuelo Duarte, E.F. Da Silveira, E. Dartois, A. Domaracka, H. Rothard, and P. Boduch. Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions. *Icarus*, 250 :222–229, April 2015.
- [88] M.H. Moore and R.L. Hudson. Infrared study of ion-irradiated N₂-dominated ices relevant to Triton and Pluto : formation of HCN and HNC. *Icarus*, 161(2) :486–500, 2003.
- [89] Kafila Saiagh, Mégane Cloix, Nicolas Fray, and Hervé Cottin. Vuv and mid-uv photoabsorption cross sections of thin films of adenine : Application on its photochemistry in the solar system. *Planetary and Space Science*, 90 :90–99, 2014.
- [90] T. Mohamed, I. A. Shabaan, W. Zoghaib, J. Husband, R. S. Farag, and A. E. M. A. Alajhaz. Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments, calculated ir, raman and nmr spectra of adenine. *Journal of Molecular Structure*, 938 :263–276, 2009.
- [91] Anthony Lejuez. *Analyse de la destruction de l'adénine par des ions rapides à différentes températures*. stage Master 1 physique Unicaen, 2021.
- [92] M Burgdorf, D P Cruikshank, C M Dalle Ore, T Sekiguchi, R Nakamura, G Orton, E Quirico, and B Schmitt. A tentative identification of hcn ice on triton. *Astrophysical Journal Letters*, 718(2), 8 2010.
- [93] R. L. Hudson, M. H. Moore, and P. A. Gerakines. The Formation of Cyanate Ion (OCN⁻) in Interstellar Ice Analogs. *apj*, 550(2) :1140–1150, April 2001.
- [94] F. A. van Broekhuizen, I. M. N. Groot, H. J. Fraser, E. F. van Dishoeck, and S. Schlemmer. Infrared spectroscopy of solid CO-CO₂ mixtures and layers. *aap*, 451(2) :723–731, May 2006.

-
- [95] O. Poch, S. Kaci, F. Stalport, C. Szopa, and P. Coll. Laboratory insights into the chemical and kinetic evolution of several organic molecules under simulated Mars surface UV radiation conditions. *icarus*, 242 :50–63, November 2014.