
Spectroscopie et photophysique des molécules d'intérêt astrophysique et (exo-) biologique dans l'UV et l'UV lointain

Pr Martin Schwell
Université Paris-Est Créteil,
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Mise à jour: **Mai 2013**

1. Contexte scientifique et objectifs de nos études

Contexte astrophysique: Grâce au progrès incessant en télédétection, des molécules organiques relativement grandes et de plus en plus complexes ont été découvertes dans le milieu interstellaire (MIS). A ce jour, plus de 160 molécules ont été identifiées dont 1/3 avec plus de 6 atomes [1]. La plus part des identifications moléculaires ont été faites par la mesure des spectres micro-onde et millimétrique au laboratoire et leur comparaison à des observations d'objets astrophysiques dans ces domaines spectraux.

La communauté d'astrophysique et d'astrochimie admet aujourd'hui que les études expérimentales et théoriques au laboratoire de processus fondamentaux sont plus que jamais nécessaires afin d'exploiter au mieux les données de télédétection produites par la nouvelle génération de télescopes (par exemple HERSCHEL^{*}, ALMA[†] et SOFIA[‡]). Au niveau européen a été fondé récemment une *Task Force for European Laboratory Astrophysics* [2]. Aussi, la société américaine d'astronomie (AAS) a récemment fondé une division entière d'astrophysique de laboratoire. Les données issues des nouveaux télescopes cités ci-dessus sont de fait d'une qualité jamais atteinte à ce jour permettant de réelles avancées concernant la physico-chimie des jeunes objets stellaires et des structures interstellaires à grande échelle dans lesquelles ils sont incorporés. Les espèces chimiques complexes sont de fait des traceurs qui constituent des réseaux physico-chimiques avec leur environnement. Elles nous renseignent ainsi sur la composition et l'évolution de ces objets astrophysiques.

La photodissociation et la photoionisation sont des processus majeurs de destruction de molécules dans les régions astrophysiques où pénètrent les photons UV et VUV comme par exemple les nuages diffus, les régions dominées par photons (PDR), ou encore les couches de surface de disques protoplanétaires. De nombreuses questions subsistent aujourd'hui quant à la formation et l'évolution chimique des espèces organiques complexes. Des modèles physico-chimiques ont été développés afin de simuler et comprendre leur chimie interstellaire, à la fois en phase gazeuse et phase condensée [3,4]. Dans le cadre de ces modèles, les abondances de molécules sont calculées à partir des taux de formation et de destruction par un réseau de réactions chimiques y compris la photolyse dans un champ électromagnétique donné. Ainsi, ces modèles peuvent être utilisés afin de décrire l'état actuel, le passé et le futur d'un objet astrophysique. Avec l'avènement des nouveaux télescopes, la résolution spatiale et temporelle des observations s'améliore de plus en plus imposant ainsi d'augmenter le degré de complexité et la sophistication des modèles.

Néanmoins, l'utilité des modèles physico-chimiques et la qualité de leurs prédictions dépendent directement de la qualité des paramètres physico-chimiques de base qu'ils utilisent. Ces données, qui incluent des taux de réactions bimoléculaires ainsi que des **propriétés photophysiques fondamentales**, doivent être mesurés au laboratoire. Ainsi, nous avons besoin de connaître les sections efficaces d'absorption (σ_{abs}) et d'ionisation (σ_{ion}) en fonction de la longueur d'onde. La connaissance de ces deux

* Le télescope spatial Herschel doit son nom au physicien William Herschel. C'est le plus grand télescope spatial pour l'astronomie dans l'infrarouge et le submillimétrique. Il a été lancé par Ariane 5 le 14 Mai 2009.

† Atacama Large Millimeter Array.

‡ Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy.

grandeurs permet ensuite de calculer le rendement quantique d'ionisation $\gamma_{\text{ion}} = \sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{abs}}$. Ces propriétés déterminent la durée de vie *intrinsèque* d'une molécule dans un champ électromagnétique donné.

Concernant le devenir d'une molécule, il convient de connaître les rapports de branchement (RB) des photoréactions élémentaires. Les RB sont des chiffres entre 0 et 1 et expriment l'importance relative d'un chemin de photodissociation $A + h\nu \rightarrow B + C$ donné. Pour des grandes molécules (> 5 atomes), plusieurs chemins peuvent exister naturellement dont les RB peuvent être des fonctions compliquées de la longueur d'onde. Un RB dépend de l'enthalpie de la photoréaction et de sa barrière d'activation. Notons que lors des photoréactions élémentaires, les fragments sont souvent formés dans un état vibrationnellement ou électroniquement excité. Les atomes, radicaux ou ions ainsi formés contribueront eux-mêmes à la physico-chimie de l'objet astrophysique en question. Au delà des sections efficaces σ_{abs} et σ_{ion} il est donc très important de connaître également les RB.

Naturellement, les données que nous produisons au laboratoire peuvent également être utilisées pour l'étude des atmosphères (exo-) planétaires. La modélisation de la photochimie atmosphérique requiert également la connaissance des propriétés photophysiques que nous mesurons. Aussi, la télédétection dans le domaine spectral UV ou VUV nécessite bien évidemment la connaissance des sections efficaces d'absorption afin de déterminer les rapports de mélange de molécules dans les atmosphères planétaires. A noter que certaines de nos études ont été directement motivées par la mission spatiale CASSINI/Huygens qui dispose d'un spectrographe VUV sur la sonde CASSINI (cf. ci-dessous).

Contexte exobiologie: Certaines des molécules observées dans le MIS (et d'autres dont on peut attendre la détection dans un futur proche) peuvent être considérées comme étant de caractère prébiotique, c'est à dire que des routes chimiques sont connues qui permettent l'évolution de ces espèces vers la formation des biomolécules simples telles que les acides aminés, des petites peptides ou encore des bases d'ADN/ARN. Citons ici l'acétamide qui est la plus grande molécule observée dans l'espace [5] contenant une liaison peptidique de type $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ ou encore l'aminocétonitrile qui est précurseur direct de la glycine [6]. Ces molécules constituent un apport potentiel de matière prébiotique pour les jeunes planètes au travers de l'impact des petits corps tels que comètes ou astéroïdes. La formation des acides aminés est cruciale dans ce contexte parce que ces molécules sont des briques élémentaires des protéines qui ont certainement joué un rôle clé pendant l'apparition de la vie sur terre (et potentiellement ailleurs). La formation des acides aminés dans le MIS est un scénario crédible et solide quant à leur origine [7,8,9]. Pour l'étude de la chimie prébiotique dans l'espace, il est donc très important de savoir si une molécule précurseur d'acides aminés est stable vis à vis d'un rayonnement UV ou pas. La connaissance des propriétés photophysiques quantitatives est donc nécessaire afin de prédire des sites de survie de ce type de molécules.

Le domaine spectral de l'UV lointain est d'autant plus important pour l'étude de l'origine de la vie que la luminosité VUV du jeune soleil (pendant l'ère de l'Hadéen, lors du bombardement intense de la terre il y a environ 4 milliards d'années) était plus élevée de deux ordres de grandeurs par rapport à notre ère, malgré que la luminosité totale du soleil (intégrée sur toutes les longueurs d'onde) était alors plus faible que maintenant [10]. Nos travaux de spectroscopie VUV constituent ainsi une base indispensable, parmi d'autres, pour étudier la chimie prébiotique qui aurait mené à l'origine de la vie telle que nous la connaissons.

Objectifs de nos études et paramètres spectroscopiques à mesurer: Nous mesurons des **spectres absolus** d'absorption, de rendement de photoions, des sections efficaces et le rendement quantique de photoionisation, tous en fonction de la longueur d'onde. En plus, l'étude des photoréactions élémentaires, et plus particulièrement la détermination des $\text{RB}(\lambda)$ en dessous et au-delà du seuil d'ionisation, est au centre de nos intérêts. Nous nous focalisons sur des molécules de grande taille (> 5 atomes) pour lesquelles peu de données existent dans la littérature. Nos études ont été soutenues à de nombreuses reprises par le GdR Exobiologie et, très récemment, par le Programme National de Chimie et Physique du Milieu Interstellaire (PCMI) pour la période 2013-2015.

Bien que le but principal soit la mesure des paramètres applicables dans les modèles astrophysiques, la spectroscopie et la physique moléculaire fondamentale restent au cœur de nos préoccupations. Les expériences sont faites principalement en utilisant le rayonnement synchrotron (RS). Cela permet des études à haute résolution spectrale (jusqu'à 2×10^5 sur la ligne DESIRS par exemple). J'ai initié récemment une collaboration avec une équipe de chimie théorique (M. Hochlaf et al., Université Paris-Est Marne-la-Vallée) afin d'analyser les états électroniques ainsi que leurs progressions rovibroniques en utilisant les méthodes de chimie quantique ab initio les plus sophistiquées. De plus, des calculs seront nécessaires pour déterminer les diagrammes d'énergie (états de transition, enthalpies de formation des photofragments, isomères) et les mécanismes des réactions qui nous intéressent.

2. Expériences effectuées pendant mon séjour postdoctoral (1998-2001):

Dans cette période j'ai essentiellement travaillé sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et l'acide formique (HCOOH). Les HAP sont des molécules très étudiées pour le rôle qu'elles jouent probablement dans le MIS. On les trouve dans des micrométéorites [11] et elles sont candidates pour être responsables des signatures spectrales de certaines bandes diffuses interstellaires. On évoque aussi leur rôle dans la formation de l'hydrogène moléculaire dans l'espace. Mes travaux sur la photochimie VUV de six isomères de C_7H_8 se sont insérés dans l'étude plus générale sur la photostabilité VUV des HAP qui a été initiée par mes collaborateurs dans les années '90 [12,13].

J'ai mesuré les spectres photoioniques de six isomères de C_7H_8 entre 6 et 22 eV en utilisant le RS de BESSY I. Les résultats clefs de ce genre de mesures sont les énergies d'ionisation (IE) ainsi que les seuils énergétiques d'apparition (AE) des photofragments m_1^+ qui sont formés par décomposition unimoléculaire des ions mères M^+ . Nous avons ensuite calculé, avec l'aide des données thermodynamiques disponible dans la littérature, les enthalpies de formation apparentes des fragments en utilisant l'équation (1)

$$\Delta_f H^{app}(m_1^+) = AE(m_1^+) - \sum (\Delta_f H(m_i)) + \Delta_f H(M) \quad \text{(Equation 1)}$$

La valeur $\Delta_f H^{app}(m_1^+)$ ainsi calculée est comparée à la valeur standard de $\Delta_f H^\circ$ du cation m_1^+ en considération (si connue) ce qui permet souvent de discerner entre plusieurs voies de fragmentation possibles. Une autre question dans ce travail a été de rechercher la possibilité de formation des intermédiaires communs aux 6 isomères de C_7H_8 lors des différentes réactions de fragmentation [14].

Pour **l'acide formique**, nous avons enregistré son spectre d'absorption VUV. Ce spectre est caractérisé par de nombreuses séries de Rydberg qui convergent vers les différents seuils d'ionisation. Elles ont été analysées en détail, avec l'aide des spectres photoélectroniques de quatre isotopomères deutérés [15,16]. Ensuite, nous avons déterminé le rendement quantique d'ionisation $\gamma_i(\lambda)$ afin de savoir si cette molécule suit, en général, le comportement trouvé pour les HAP [$\gamma_i \propto E$; $\gamma_i \approx 1$ pour $E > (IE + 9.2 \text{ eV})$] [17].

Pour obtenir plus d'informations sur les mécanismes de photofragmentation, nous avons fait des expériences de spectroscopie de fluorescence induite par RS: Un photofragment formé dans un état excité possède, entre autres, la possibilité d'émettre un photon pour se désexciter vers son état fondamental. Les spectres de fluorescence UV/Vis (λ_{exc} fixe, la fluorescence est dispersée) peuvent ainsi servir à l'identification des espèces émettrices. Les spectres d'excitation VUV (λ_{fluor} fixe, λ_{exc} est balayée) révèlent, en comparaison avec les spectres d'absorption et de photoélectron de la molécule mère, des états impliqués dans la réaction de fragmentation. J'ai utilisé un dispositif permettant de détecter la fluorescence après photoexcitation de la molécule mère HCOOH. Ainsi, les voies de photofragmentation VUV de l'acide formique ont été étudiées et analysées en détail [18].

3. Spectroscopie d'absorption des polyynes et cyano-polyynes à basse température

Dès 2006, j'ai entamé un programme de recherche sur la **spectroscopie d'absorption VUV des polyynes et cyanopolyynes à basse température** au synchrotron BESSY II (en collaboration avec mes collègues du

LISA Y. Bénilan, M.-C. Gazeau et N. Fray; encadrement des thèses de doctorat de Thomas Ferradaz et Fernando Capalbo).

Contexte scientifique particulier: étude de la haute atmosphère de Titan: Les polyynes et cyano-polyynes sont des molécules linéaires observées dans l'atmosphère de Titan et dans le milieu interstellaire. Afin de modéliser la physico-chimie de l'atmosphère de Titan, il est indispensable de connaître les sections efficaces d'absorption VUV des molécules observées aux températures qui y règnent. Les spectres d'absorption absolus sont également exigés pour interpréter les mesures faites par télédétection dans ce domaine spectral. Actuellement, le spectrographe UVIS (*Ultraviolet Imaging Spectrograph*) à bord de la sonde spatiale CASSINI effectue des mesures spectroscopiques de l'atmosphère de Titan dans l'UV lointain (110-190 nm) et l'UV « extrême » (56-118 nm) avec une résolution de 2.75 Å au mieux [19]. Les mesures d'UVIS sont faites durant les occultations solaires ou stellaires et les profils verticaux des composés présents dans la haute atmosphère (1600 km à 400 km d'altitude) peuvent ainsi être obtenus [20]. Notons que la mission CASSINI est prolongée jusqu'à 2017. Pour l'analyse des spectres spatiaux, les coefficients d'absorption des différentes espèces présentes doivent être connus aux températures des différentes couches atmosphériques. Dans l'atmosphère de Titan, on peut distinguer une mésosphère, de 615 à 300 km d'altitude avec des températures de 114 à 180 K, et une stratosphère, de 300 à 50 km d'altitude environ, avec des températures entre 180 et 70 K [21]. Dans ce programme de recherche, qui a été soutenu par le GdR Exobiologie et par le programme national de planétologie (PNP), nous avons développé une cellule d'absorption réfrigérante dans le but de mesurer les coefficients d'absorption VUV (58 à 200 nm) et dans des domaines de température de la mésosphère et de la stratosphère de Titan. La figure 1 montre un exemple de spectre VUV que nous obtenons.

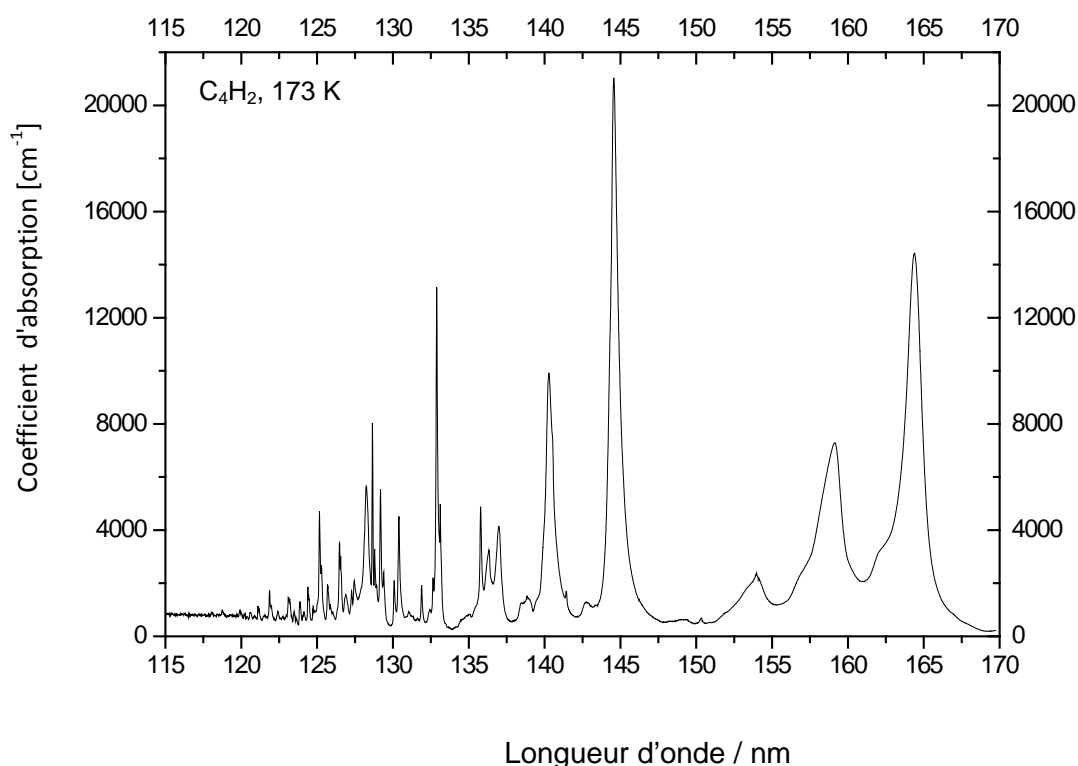


Figure 1. Spectre d'absorption du diacétylène (C_4H_2) entre 115 et 170 nm ($T = 173$ K). Ce type de spectre est actuellement utilisé afin de déterminer les profils verticaux de cette molécule dans l'atmosphère de Titan (thèse de doctorat de F. Capalbo).

Nous avons publié trois articles à ce jour sur nos mesures de C_4H_2 , HC_3N , et HC_5N [20,22,23]. Nos mesures sur le HCN , C_4N_2 , C_2N_2 , C_6H_2 ainsi que le benzène (C_6H_6) sont en cours de publication (plusieurs

manuscrits en préparation). Les résultats montrent clairement que l'effet de la température sur les coefficients d'absorption dans le VUV est loin d'être négligeable pour HCN, HC₃N, HC₅N, et C₄H₂. Généralement, les bandes d'absorption sont moins larges et leurs maxima sont plus élevés lorsque la température baisse. Une thèse est actuellement en cours (F. Capalbo; début de thèse en 2010) dont l'objectif principal est d'utiliser les nombreuses données que nous avons produites pour l'analyse des spectres d'UVIS.

4. Spectroscopie d'absorption UV-VUV à haute température du CO₂ - applications aux exoplanètes

Contexte scientifique particulier: Les "Jupiters Chauds" sont des planètes géantes de masse et composition élémentaire comparables à notre Jupiter et Saturne, mais sur des orbites de quelques jours (cf. par exemple réf. [24]). Ces planètes sont ~10,000 fois plus irradiées que Jupiter, ce qui résulte en une température 10 fois plus élevée (~150 K pour Jupiter, 1000 à 2000 K pour un Jupiter Chaud) et une intense production de radicaux par photolyse. Certains Jupiters Chauds transitent devant leur étoile, offrant la possibilité de mesurer leur rayon, leur masse (grâce aux vitesses radiales) et de contraindre leur composition globale. Pour certains d'entre eux, comme HD209458b et HD189733b, la mesure de la profondeur du transit à différentes longueurs d'onde révèle des signatures moléculaires atmosphériques. Cette observation peut se faire lors du transit primaire lorsque le rayonnement de l'étoile est transmis à travers l'atmosphère, ou lors du transit secondaire, lorsque le signal de la planète (réflexion et émission thermique) disparaît derrière son étoile. Ces observations spectrales, faites depuis l'espace avec les télescopes Spitzer et Hubble, mais aussi depuis le sol, ont permis la détection de molécules telles que H₂O, CH₄, CO₂, et CO.

La majorité des modèles existants dédiés à la composition chimique de ces planètes sont dérivés de modèles de naines brunes. Les abondances chimiques y sont déterminées à l'équilibre thermodynamique (via des constantes d'équilibre) et ne dépendent que de la pression et de la température. Ces modèles ne permettent pas d'expliquer les observations actuelles, désaccord attendu puisque ces modèles ne prennent pas en compte trois processus essentiels:

1. *la photodissociation des molécules par le rayonnement UV stellaire,*
2. *le transport turbulent vertical, qui mélange des radicaux issus de la haute atmosphère avec des composés issus des hautes pressions,*
3. *la circulation atmosphérique: des vents rapides compensent la rotation synchrone des Jupiters Chauds. Une cellule de gaz effectue ainsi une rotation de la planète, passant de la nuit (température plus basse, pas de photolyse) au jour (T plus élevée et photolyses) en quelques dizaines d'heures.*

Pour inclure ces effets, liés au rayonnement incident et donc absent dans les naines brunes, le Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, avec lequel nous collaborons, a commencé en 2009 le développement d'un modèle photochimique des atmosphères chaudes, et en particulier des Jupiters Chauds pour lesquels des observations existent. Ce travail fait l'objet de la thèse de Mlle Olivia Venot (début Oct. 2009, Univ. de Bordeaux). L'objectif est de traiter la chimie de façon cinétique, via un réseau de réactions (caractérisées par une constante de vitesse dépendant de T et éventuellement de P) et de photodissociations (caractérisées par une section efficace de photodissociation et des rapports de branchements vers les voies possibles). Ce modèle a également l'avantage d'être basé sur des travaux d'un laboratoire de combustion incluant ainsi des mesures de constantes cinétiques à haute température [25].

Travaux effectués: Afin d'inclure dans ce modèle des sections efficaces d'absorption représentatives des conditions régnant dans les Jupiter Chauds, nous avons mis au point une nouvelle cellule de longueur de chemin optique de L= 140 cm, chauffable à 1300 K. Une étude récente que nous avons menée avec le rayonnement synchrotron (BESSY II) et le spectromètre UV du LISA ("SIPAT") a en effet démontré que la section efficace d'absorption du CO₂ dépend fortement de la température, particulièrement au delà de 160 nm (cf. figure 2) [26]. Ceci affecte très fortement les abondances calculées de NH₃, CO₂ et CO, qui

peuvent changer d'un ordre de grandeur environ (dépendant du rapport de mélange du CO₂ de l'exoplanète considérée).

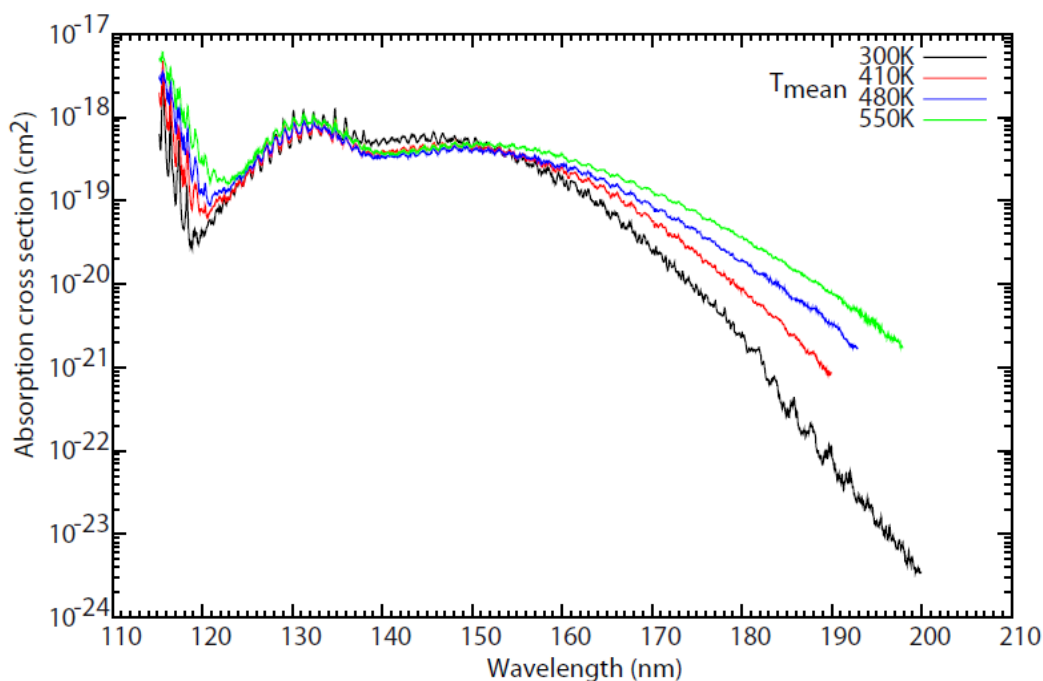


Figure 2. Sections efficaces d'absorption du CO₂ à $T_{\text{moy}} = 300\text{K}$ (noir), 410 K (rouge), 480 K (bleu) et 550 K (vert) dans le domaine 115 à 200 nm. Mesures effectuées au synchrotron BESSY II [26].

5. Spectroscopie photoionique et photoélectronique par coïncidence e^-/i^+ de molécules d'intérêt astrophysique utilisant l'instrument SAPHIRS/DELICIOUS II sur la ligne DESIRS (Synchrotron Soleil)

Nos études à BESSY I et II sur les espèces HCOOH, CH₃COOH, HCOOCH₃, et CH₃CN, molécules toutes observées dans les MIS, ont révélé les principaux chemins de fragmentation de ces molécules dans le VUV. De plus, leurs spectres d'absorption absolus ont été mesurés entre 6 et 22 eV (résolution spectrale 0.9 Å). Avec l'avènement du Synchrotron Soleil dès 2008, la communauté française de spectroscopie (et internationale) s'est doté d'un nouvel outil d'avant-garde. Les lignes de lumière dédiées au domaine VUV (DESIRS, DISCO, PLEIADES) comptent certainement parmi les meilleurs outils disponibles au monde dans ce domaine spectral.

Sur les molécules d'intérêt astrophysique et prébiotique nous avons effectué trois campagnes à ce jour sur la ligne de lumière DESIRS de Soleil. Nous avons utilisé l'instrument SAPHIRS/DELICIOUS II qui est un instrument versatile qui combine la spectrométrie de masse à temps de vol avec la spectroscopie photoélectronique à imagerie de vitesse d'électrons. Ions et électrons sont détectés en coïncidence et les molécules sont étudiées en jet supersonique [27]. SAPHIRS/DELICIOUS II est installé de manière permanente sur la ligne DESIRS. Nous avons étudié le diacétylène, le dicyanoacétylène, le cyanoacétylène, l'acétamide, le méthylformate, le glycolaldéhyde, le diéthyléther, et l'aminoacétonitrile. Trois articles ont été publiés à ce jour [28,29,30], d'autres sont en préparation.

La transmission ionique d'un spectromètre de masse à temps de vol peut être considérée comme étant uniforme (proche de 100 %) sur le domaine de masse accessible. Ceci ouvre la possibilité de mesurer les RB des photoréactions élémentaires de type ionisation dissociative de la molécule sous investigation ce qui n'était pas possible avec le spectromètre de masse quadripolaire utilisé auparavant à BESSY II. Pour donner un exemple je montre, en figure 3, les rapports de branchement des trois réactions d'ionisation dissociative de l'aminoacétonitrile observées entre 11 et 13.6 eV.

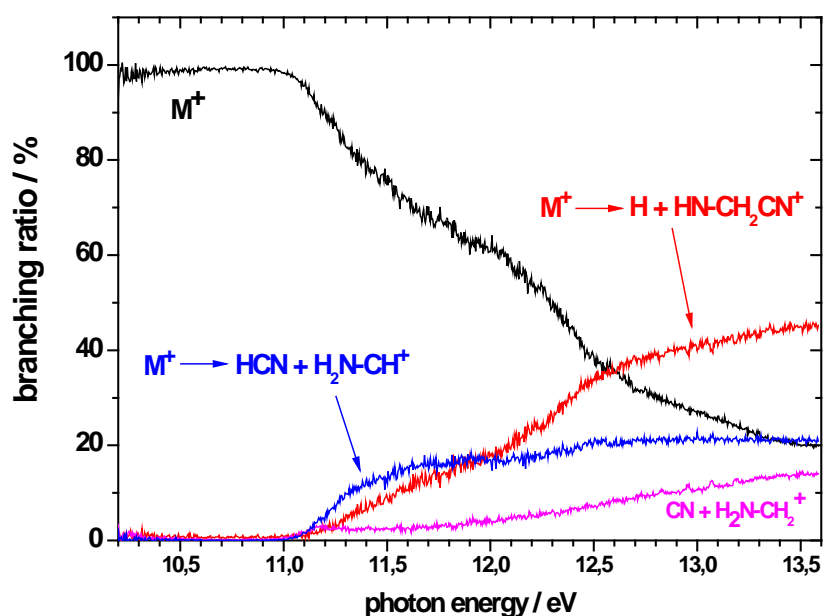


Figure 3. Rapports de branchement des réactions d'ionisation dissociative de l'acétonitrile, mesurés avec l'instrument SAPHIRS/DELICIOUS II (Synchrotron Soleil, ligne DESIRS). L'énergie d'ionisation de cette molécule, inconnue auparavant, a été déterminée à $IE = (10.05 \pm 0.05)$ eV [30].

Pour le diacétylène (C_4H_2), qui est une molécule gazeuse à température ambiante, nous avons pu déterminer également les sections efficaces d'ionisation σ_{ion} en utilisant une méthode comparative. Le C_4H_2 a été mélangé avec un standard de σ_{ion} connu (le propane, C_3H_8) à pression égale. En comparant les intensités relatives des deux ions parents C_4H_2^+ et C_3H_8^+ , j'ai déterminé la fonction $\sigma_{\text{ion}}(\lambda)$ du C_4H_2 (cf. fig. 4). Le cation parent de cette molécule présente d'ailleurs une stabilité remarquable puisque le premier fragment issu de l'ionisation dissociative, le C_4H^+ formé par perte de H, n'apparaît qu'à 16.15 eV (cf. fig. 4). Quatre séries de Rydberg ont été observées pour la première fois et analysées en détails. Elles convergent à des états ioniques excités $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$ [29] (Pour plus détails cf. la publication [29] qui est jointe en texte intégral à ce dossier).

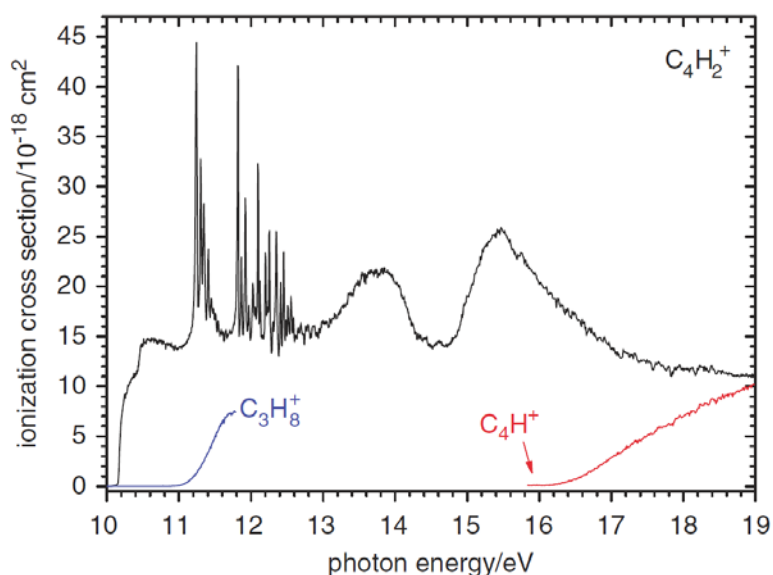


Figure 4. Spectre de rendement total photoionique de l'ion parent du diacétylène (C_4H_2^+ ; courbe noire). Ce spectre a été calibré en utilisant le propane comme standard. Le signal du propane est également montré (C_3H_8^+ ; courbe bleue). Le fragment C_4H^+ issu de l'ionisation dissociative $\text{C}_4\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_4\text{H}^+ + \text{H}$ apparaît à $E = (16.15 \pm 0.03)$ eV (courbe rouge) [29].

6. Spectroscopie VUV par rayonnement synchrotron de molécules d'intérêt prébiotique issues de la réaction Strecker

La détection de l'aminocétonitrile (molécule Ia en figure 5) dans l'espace interstellaire [6] a créé de l'enthousiasme dans la communauté des astrophysiciens et chimistes. Cette découverte a motivé beaucoup d'investigations tant expérimentales que théoriques adressant les possibles voies de formation de cette espèce précurseur de la glycine [31]. La réaction Strecker, découverte en 1854 [32], a été proposée comme scénario réaliste pour la formation de ce composé [8,33].

Les conditions stœchiométriques n'étant pas connues dans un milieu interstellaire, on peut supposer la formation des produits et sous produits de la réaction Strecker selon le schéma présenté en figure 5. Ainsi, on peut former les composés IIa,b par réaction d'un aldéhyde RCHO avec le HCN tout seul, ou alors les composés IIIa,b et puis IVa,b et VIIIa,b par réaction de l'aldéhyde avec le NH₃ tout seul. Si l'aldéhyde est en excès on peut former les produits directs aminocétonitrile et aminopropionitrile (espèces Ia et Ib) puis les composés Va,b et VIa,b. Notons que l'hydrolyse de Ia,b mène à la glycine et à l' α -alanine, deux acides aminés observés dans les météorites carbonées tombées sur terre.

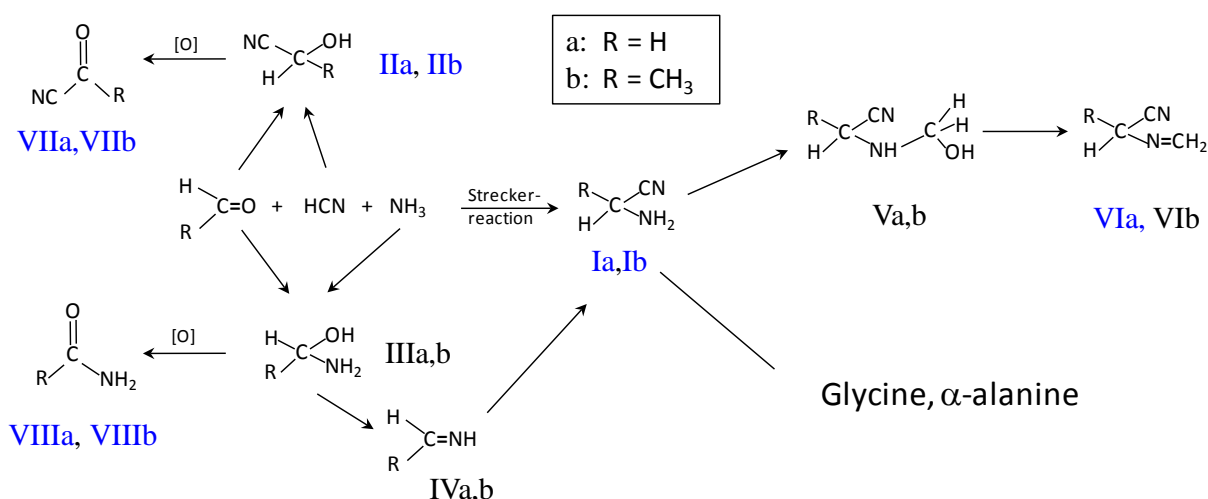


Figure 5. La réaction de Strecker et chemins liés. Nous prévoyons l'étude spectroscopique des composés marqués en bleu sur une échelle de 1 à 4 ans. Parallèlement des calculs quanto-chimiques vont être effectués (par le MSME principalement) afin d'interpréter les spectres d'absorption, photoionique et photoélectronique mesurés par l'équipe UV du LISA.

Nous menons actuellement un programme ambitieux autour de l'étude de la spectroscopie et de la photophysique des produits et sous-produits issus de la réaction Strecker, en collaboration avec deux autres laboratoires, le laboratoire Modélisation et Simulation Multi-échelles (MSME; équipe de chimie théorique) et l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Equipe Chimie Organique et Supramoléculaire). Une demande ANR impliquant ces trois laboratoires et que je coordonne est en cours d'évaluation.

7. Spectroscopie par laser pompe-sonde VUV/VUV de molécules d'intérêt astrophysique - collaboration avec UC Davis

Les expériences de spectroscopie photoionique que j'ai effectuées à ce jour en utilisant le rayonnement synchrotron et la spectrométrie de masse ont adressé principalement les photoréactions élémentaires de l'ion parent, de type ionisation dissociative (voir par exemple fig. 3), étudiées en fonction de la longueur d'onde au-delà de l'énergie d'ionisation. Cependant, il est très important pour la modélisation de la physico-chimie des milieux complexes, telle qu'une atmosphère planétaire, de connaître également les RB des photoréactions élémentaires se produisant après population des états excités en-dessous du seuil d'ionisation de la molécule. La figure 7 montre par exemple le spectre d'absorption de

l'acétonitrile ($T = 298$ K) avec son rendement quantique d'ionisation [34]. Nous pouvons distinguer trois domaines de processus photophysiques: (1) Le domaine "neutre" (bleu) où sont peuplés des états excités de la molécule électriquement neutre, (2) le domaine des processus photophysiques *non-ioniques* (population des états neutres) mais au delà du seuil d'ionisation ($0 < \gamma_{\text{ion}} < 1$; violet) et (3) les processus ioniques (rouge) qui se déroulent à partir de la population des états ioniques.

Afin de déterminer les RB dans les domaines (1) et (2) il est nécessaire d'employer des sources lasers pulsées VUV pour faire des expériences de spectroscopie pompe-sonde. Dans ce type d'expériences, le premier photon VUV-I peuple un état excité choisi du neutre et le deuxième photon VUV-II ionise les molécules réactives restantes et produits photochimiques formés pour les rendre ainsi accessible à leur détection par spectrométrie de masse par temps de vol et/ou par imagerie de leurs vitesses.

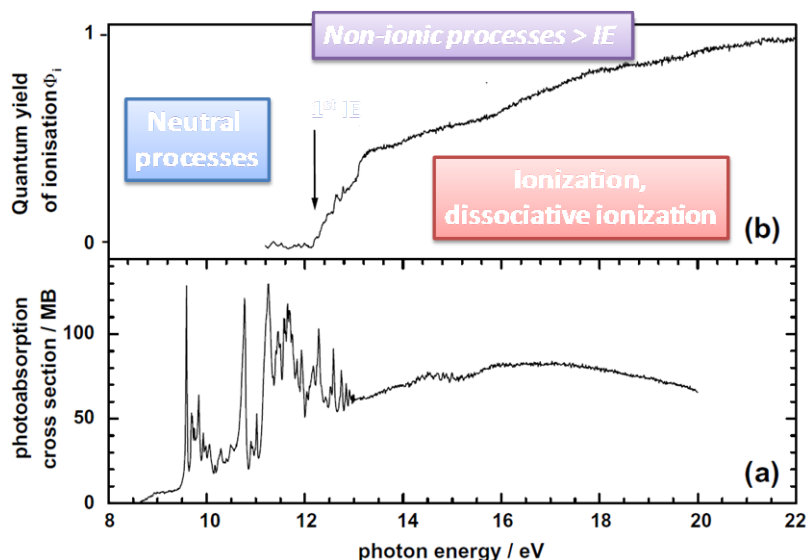


Figure 7. (a) Spectre de l'absorption de l'acétonitrile (CH_3CN) à $T = 298$ K entre 8 et 22 eV ($1 \text{ MB} = 10^{-18} \text{ cm}^2$). (b) Rendement quantique d'ionisation. Trois différents domaines de processus photophysiques sont indiqués dont l'étude des photoréactions élémentaires nécessite des approches expérimentales différentes (voir texte). Notre but est de faire des expériences dans les trois domaines.

Pour faire ce type de mesures j'ai entamé en 2012 une collaboration avec l'université de Californie Davis, notamment avec les professeurs William Jackson et Cheuk-Yiu Ng. Leur groupe dispose de sources lasers VUV accordables [35] et par ailleurs il est très impliqué dans l'étude des molécules d'intérêt astrophysique [36]. Dans leurs expériences, le rayonnement VUV laser est créé par mélange de quatre ondes exalté par résonance (*Four Wave Resonance-Enhanced Sum or Difference Frequency Mixing, "FWRSDFM"*). En utilisant différentes transitions résonantes de différents gaz rares, on peut disposer d'un rayonnement laser VUV accordables entre 6 et 19 eV. La bande passante du rayonnement VUV est gouvernée par la résolution spectrale du laser colorant ω_2 . Dans le VUV, elle est inférieure à 1 cm^{-1} et peut atteindre jusqu'à 0.1 cm^{-1} .

A ma connaissance, aucune étude expérimentale n'existe qui détermine les RB des photoréactions élémentaires dans le VUV de molécules d'intérêt astrophysique *en fonction de la longueur d'onde*. Notons par contre que les RB de photodissociation du C_4H_2 , CH_4 et du HC_3N ont été déterminés à quelques longueurs d'onde entre 200 et 112 nm (donc en dessous des seuils d'ionisation respectifs) [37]. Néanmoins, pour des molécules plus grandes, aucune donnée n'existe dans la littérature concernant leurs RB dans le VUV. Dans le cadre de la collaboration avec l'UC Davis il est prévu d'étudier spécialement le domaine spectral (2) où se déroulent les photoréactions *non-ioniques* parce que très peu de données sont disponibles dans la littérature. Cette collaboration a été déjà soutenue

financièrement par l'UPEC à deux reprises (financement d'un séjour de courte durée aux Etats-Unis et 1 mois de professeur invité pour W.M. Jackson en 2013).

8. Spectroscopie VUV de molécules d'intérêt et biologique en phase gazeuse: acides aminés, bases d'ADN/ARN et leurs analogues, nucléosides

Résultats principaux des travaux avant 2007: Ces travaux sont décrits en détails dans ma notice HDR intitulée « *Photochimie des molécules d'intérêt exobiologique dans l'UV lointain* » (Soutenance le 7. Juin 2007). Cette notice est accessible en texte intégral sur mes pages web personnelles (www.lisa.upec.fr/~schwell). L'article Schwell et al., *Planetary and Space Science*, 54 (2006), page 1073 donne également un aperçu général de mon activité dans ce domaine avant l'année 2007 [38].

Concernant les **nucléobases** que nous avons étudiées dans cette période (dont 3 sont biologiques: adénine, thymine et uracile), nous avons trouvé que leurs cations moléculaires, formés par photoionisation dans le VUV, sont stables dans des domaines d'énergie assez grands [38,39,40]. Par exemple, le cation parent de l'adénine est stable entre 8.2 et 11.56 eV. La réaction d'ionisation dissociative principale des nucléobases dans le domaine d'énergie $E < 13.6$ eV est la perte de HCN qui est observée pour les monocations d'adénine, de purine, de benzimidazole, de pyrimidine et d'imidazole. La fragmentation la plus basse en énergie de la thymine et de l'uracile est la perte d'HNCO par réaction Rétro-Diels-Alder. **Les travaux sur les nucléobases et leurs dérivés sont aujourd'hui poursuivis dans le cadre d'une collaboration** avec le groupe de Majdi Hochlaf (cf. §1.2.10). Ce groupe de chimie théorique de M. Hochlaf est spécialisé dans des calculs d'états électroniques et de spectres rovibroniques des cations d'ADN/ARN et leurs analogues.

Les cations mères des **acides aminés** fragmentent déjà à des énergies internes très faibles en dessus de l'énergie d'ionisation [41]. Leur stabilité en présence des champs électromagnétiques VUV est donc réduite par rapport aux bases d'ADN. Pour les α -acides aminés que nous avons étudiés le chemin de fragmentation le plus bas en énergie consiste en la perte du groupe carboxylique neutre COOH (rupture de la liaison α C-COOH). L'ionisation dissociative des acides aminés étudiés par notre groupe donne également naissance au cation HCNH^+ qui est un ion important en astrophysique (seuil de formation pour la glycine : $AE = (13.0 \pm 0.1)$ eV, pour l' α -alanine: 12.35 eV et pour le α -alanine: $AE = (14.2 \pm 0.1)$ eV ; le HCNH^+ est également formé par l'ionisation dissociative de l'acide α -amino isobutyrique et de α -valine). Il pourrait donc être un traceur d'acides aminés dans le MIS.

8.1 Programme « PhotoBIO » – développement d'une source à aérosols pour le spectromètre DELICIOUS II-III - étude de molécules biologiques fragiles et/ou à faible pression de vapeur saturante

Un des principaux problèmes dans l'étude spectroscopique des petites molécules biologiques telles qu'acides aminés ou nucléobases est que leur mise en phase gazeuse représente toujours un réel challenge. Non seulement leur pression de vapeur saturante à température ambiante est très faible voire quasi-nulle, mais ces molécules sont également thermiquement fragiles ce qui empêche leur mise en phase gazeuse par simple chauffage d'un échantillon macroscopique. Certaines méthodes déjà existantes, telles que l'électrospray ou la désorption laser assistée par matrice (MALDI), permettent leur volatilisation sous forme d'ions mono- ou multichargés mais il existe peu de techniques pour volatiliser les molécules *neutres*. Notons que l'ablation par un laser pulsé, à $\lambda = 532$ nm, a été utilisée avec succès pour volatiliser des biomolécules neutres et de nombreux spectres micro-ondes ont été mesurés ainsi (voir par exemple réf. [42]). Par contre, le fonctionnement pulsé de ce type d'expériences est peu adapté à un couplage avec une source lumineuse cw telle que le rayonnement synchrotron.

Afin de disposer d'une source de biomolécules *neutres* pour l'étude de leur spectroscopie UV-VUV en phase gazeuse avec le rayonnement synchrotron, j'ai entamé en 2007 un programme de développement instrumental appelé "PhotoBIO". En collaboration avec l'équipe scientifique de la ligne DESIRS (Laurent Nahon et Gustavo Garcia) nous avons développé une source à thermodésorption d'aérosols pour l'instrument SPAHIRS/DELICIOUS II installé sur la ligne DESIRS. Ce projet a été soutenu

financièrement par le programme interdisciplinaire du CNRS « Environnement Planétaires et Origine de la Vie » (EPOV) et le Synchrotron Soleil. Nous utilisons donc **des nanoparticules biologiques** comme « véhicule de biomolécules » vers la phase gazeuse. Ces nanoparticules, consistant donc d'une substance pure, sont focalisées spatialement dans la source d'ions de DELICIOUS II à l'aide d'un système à lentilles aérodynamiques. Un thermodésorbiteur porté à une température élevée (par rapport à la température ambiante) est utilisé dans la source d'ions pour la volatilisation. La figure 9 donne un schéma de l'expérience que nous avons montée. Deux articles ont été publiés depuis: Le premier qui décrit et valide cette méthode avec des mesures de spectres photoioniques et photoélectroniques du tryptophane et de la phénylalanine [43]. Il est joint en texte intégral à ce dossier. La figure 10 montre le spectre photoélectronique de seuil du tryptophane (*Threshold photoelectron spectrum, TPES*). Le spectre est comparé à des calculs quanto-chimiques des énergies d'ionisation de différentes orbitales moléculaires de trois différents conformères de cette molécule [44].

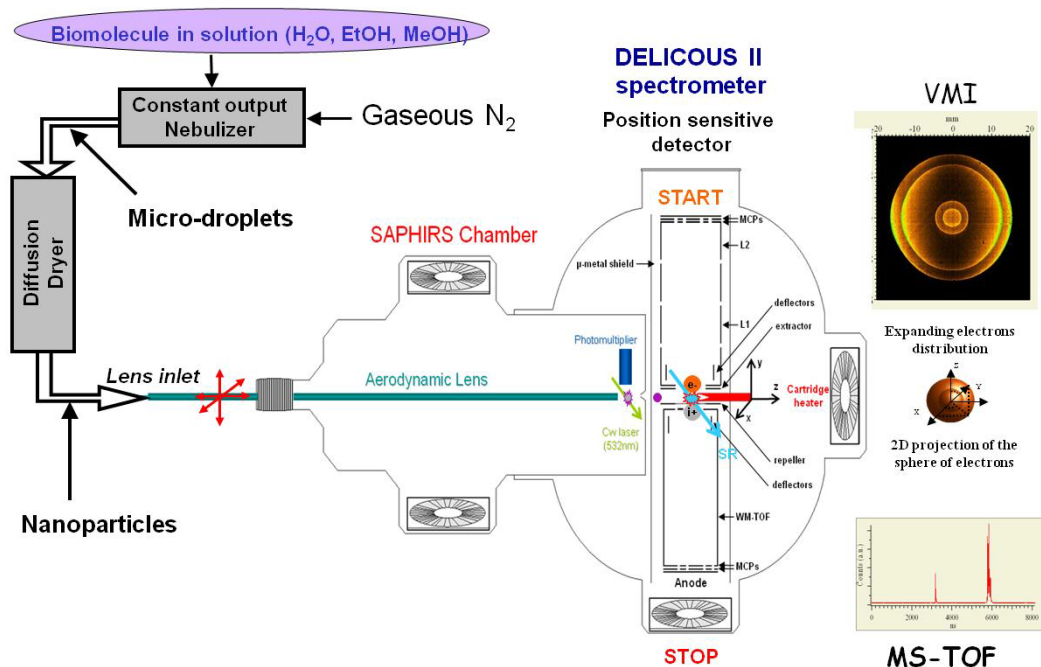


Figure 9. Schéma expérimental du couplage de la source aérosol au spectromètre DELICIOUS II. Des molécules biologiques fragiles sont vaporisées par thermodésorption des nanoparticules produites par nébulisation, puis séchage, d'une solution aqueuse (ou éthanolique) de la biomolécule. Il est ainsi possible d'étudier les spectres photoioniques et photoélectroniques de ces molécules en phase gazeuse en utilisant le rayonnement synchrotron (plus de détails voir réf. [43] jointe en texte intégral).

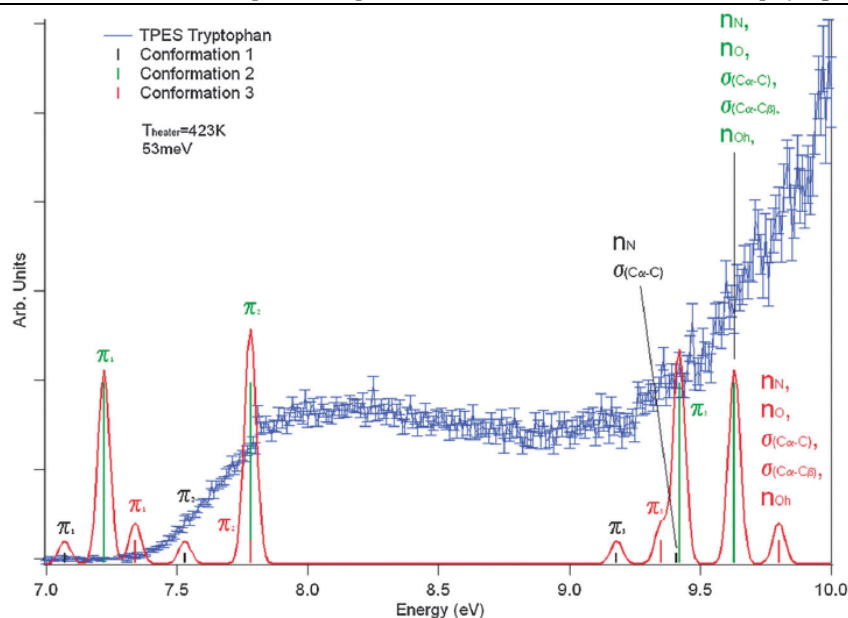


Figure 10. Spectre photoélectronique de seuil (*Threshold photoelectron spectrum*, TPES) du tryptophane (points bleu avec barres d'erreur correspondant au bruit statistique). Le spectre est comparé à des énergies d'ionisations de trois différents conformères [43,44].

Le deuxième article compare explicitement cette nouvelle méthode de vaporisation à un four classique [45]: Nous avons pu démontrer que la thermodésorption de ces "nano-aérosols" est une excellente alternative pour des molécules thermo-labiles. Les spectres présentent des rapports S/B plus élevés par rapport à la technique "four" pour environ 20 fois moins de substance utilisée par unité de temps d'enregistrement du spectre. Ainsi, cette technique est une bonne alternative lorsque des substances commercialement chères, de faible quantité ou difficile à synthétiser, doivent être étudiées.

8.2 Perspectives d'avenir pour la spectroscopie VUV des molécules d'intérêt biologique

J'évoque un autre aspect, plus fondamental, de nos travaux: les mesures en phase gazeuse de petites biomolécules ont de l'importance en biologie parce que leurs propriétés intrinsèques, c'est à dire sans interaction avec un environnement de solvatation liquide ou de matrice solide, peuvent ainsi être étudiées (par exemple les mécanismes de dynamique interne de relaxation, les forces intramoléculaires, l'interconversion des conformères, la tautomérisation etc...). En plus, les résultats expérimentaux sont plus facilement comparables aux résultats de calculs quanto-chimiques pour lesquels, en général, des molécules isolées sont étudiées. L'étude des biomolécules en phase gazeuse est un domaine de recherche en pleine expansion au niveau international et elle jouera certainement un rôle important au sein des Sciences du Vivant (cf. [46]). Fortement intéressé par cette thématique, j'ai co-organisé, avec J. Demaison, T. Huet (Laboratoire PhLAM, Université de Lille 1) et I. Kleiner (UPEC-LISA), une école thématique d'été: « **BIOMIMETIQUE 2005 - Contribution des méthodes spectroscopiques et quanto-chimiques à l'étude des molécules d'intérêt biologique** ». "Biomimétique 2005" était une école thématique d'une semaine, financée par le CNRS et l'Université Paris Diderot. Motivé par son succès, nous avons pu obtenir un financement de l'université franco-allemande afin d'organiser une 2^{ème} école sur cette thématique et d'élargir en même temps sa perspective au niveau international. Cette deuxième école, « **BIOSYS 2008 – The Study of Biomimetic Systems – an international french-german summer school** », s'est tenue dans le centre de Fréjus du CNRS, en septembre 2008. Je l'ai co-organisé avec I. Kleiner (UPEC-LISA), D. Papy-Garcia (UPEC-CRRET[§]), T. Huet (Université Lille 1-Laboratoire Phlam),

[§] Le Laboratoire CRRET (Croissance, Réparation et Régénération Tissulaires) est un laboratoire de biologie de la Faculté des Sciences de l'UPEC.

R. Weinkauff (Université de Düsseldorf), et J. Heberle (Freie Universität Berlin). J'ai également fait partie du comité scientifique de cette école.

C'est dans ce contexte scientifique, ainsi que dans le contexte exobiologique (photostabilité), que je continuerai à étudier la spectroscopie photoionique et photoélectronique en phase gazeuse de petites biomolécules avec la méthode que nous avons développée dans le cadre du projet "PhotoBIO". Ces projets impliquent une collaboration large avec Majdi Hochlaf (MSME, Université Paris-Est Marne-la-Vallée), Lionel Poisson (Laboratoire Francis Perrin, Saclay), Laurent Nahon et Gustavo Garcia (Synchrotron Soleil, chercheurs responsables de la ligne DESIRS). Il s'agit de mesures des propriétés photophysiques fondamentales de biomolécules simples (bases d'ADN/ARN, nucléosides, nucléotides, acides aminés, petits peptides). Il est important de connaître ces propriétés afin 1) de comprendre l'interaction de ces molécules avec un rayonnement UV et VUV et la dynamique interne de relaxation après photoexcitation, et 2) de pouvoir mieux interpréter leurs spectres de masses pris à une longueur d'onde (ou énergie d'impact électronique) fixe.

Nous demandons régulièrement du faisceau sur DESIRS et les résultats sont très prometteurs. La figure 11 montre un récent point marquant, le spectre photoélectronique de la thymine [manuscrit en préparation]. Récemment, nous avons réussi à enregistrer ce type de spectres sur les nucléosides adénosine et uridine dans lesquelles la nucléobase est liée à une unité de sucre [manuscrit en préparation].

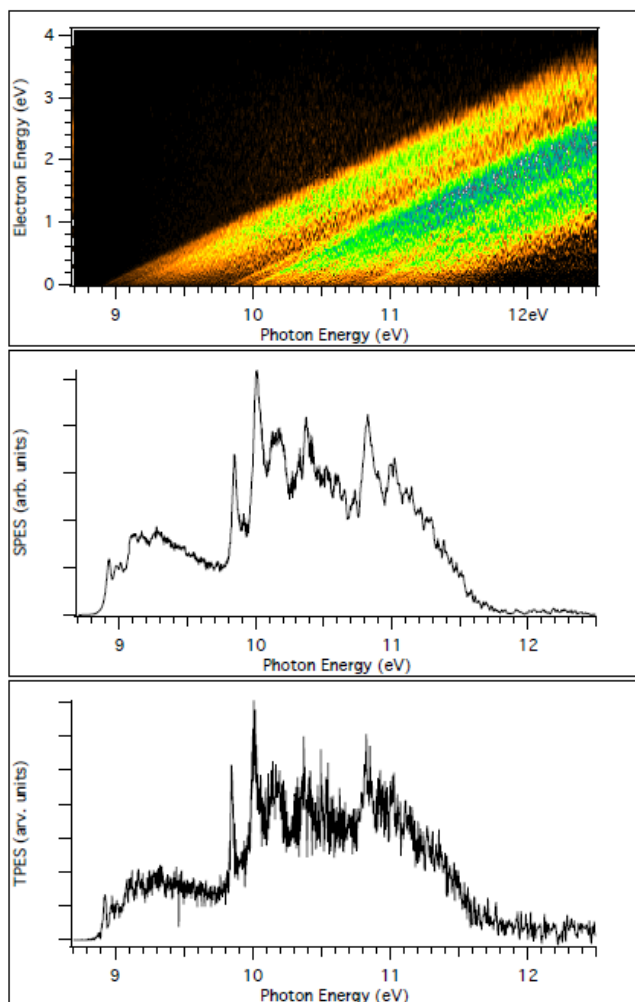


Figure 11. Spectroscopie photoélectronique et photoionique de la thymine utilisant le spectromètre DELICIOUS II [manuscrit en préparation]. Dans ce spectromètre, les électrons et ions sont détectés en coïncidence.

Graphe inférieur: Spectre photoélectronique tenant compte des électrons de seuil pour la coïncidence, c'est à dire de ceux qui sont formés avec une énergie cinétique proche de zéro (TPES; résolution spectrale 0.025 eV).

Graphe milieu: Spectre photoélectronique tenant compte des électrons lents (SPES, *Slow photoelectron spectroscopy*; résolution spectrale 0.2 eV). Des calculs quanto-chimiques sont en cours afin d'interpréter les structures vibroniques observées dans ce spectre.

Graphe supérieur: Nombre de coïncidences e^-/i^+ (en code couleur) en fonction de l'énergie du photon VUV ionisant (abscisse) et l'énergie cinétique de l'électron concerné (ordonnée). Ce type de graphe à contours révèle la dynamique interne de la molécule après photoexcitation et aide à identifier les états ioniques qui sont peuplés. Des calculs de chimie quantique sont en cours afin d'interpréter ces spectres au mieux.

Références

- [1] Herbst, E., van Dishoeck, E.F., *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2009**, *47*, 427–80
- [2] European Task Force on Laboratory Astrophysics, "ETFLA"; www.labastro.eu.
- [3] Herbst, E., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 168–176 .
- [4] Wakelam, V. et al., *Astrophys. J. Suppl.* **2012**, *199*, 21; V. Wakelam, H.M. Cuppen, E. Herbst: *Astrochemistry: Synthesis and Modeling*, chapter 4 in "Astrochemistry and Astrobiology", edited by I.W.M. Smith, C.S Cockell, S. Leach, Springer (Berlin Heidelberg), **2013**.
- [5] Hollis, J.M., Lovas, F.J., Remijan, A.J., Jewell, R.P., Ilyushyn, V.V., Kleiner, I., *Astrophys. J.*, **2006**, *643*, L25-L28.
- [6] Belloche, A., Menten, K.M., Comito, C., Müller, H.S.P., Schilke, P., Ott, J., Thorwirth, S., Hieret, C., *Astron. Astrophys.* **2008**, *482*, 179-196.
- [7] Meierhenrich, U., *Amino acids and the Asymmetry of Life*, Advances in Astrobiology and Biogeophysics, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [8] Danger, G., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., Chiavassa, T., *Astrophys. J.* **2012**, *756*, 11/1-11/9.
- [9] Elsila, J.E., Dworkin, J.P., Bernstein, M.P., Martin, M.P., Sandford, S.A., *Astrophys. J.* **2007**, *660*, 911-918.
- [10] Chyba, C., Sagan, C., *Nature* **1992**, *355*, 125.
- [11] McKay, D., Zare R.N. et al., *Science* **1996**, *274*, 924.
- [12] Jochims, H.-W., Rühl, E., Baumgärtel, H., Tobita, S., Leach, S., *Astrophys. J.* **1994**, *420*, 307.
- [13] Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Leach, S., *Astrophys. J.* **1999**, *512*, 500.
- [14] Schwell, M., Dulieu, F., Gée, C., Jochims, H.-W., Chotin, J.-L., Baumgärtel, H., Leach, S., *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 261.
- [15] Leach, S., Schwell, M., Talbi, D., Berthier, G., Hottmann, K., Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., *Chem. Phys.* **2003**, *286*, 15.
- [16] Leach, S., Schwell, M.; Dulieu, F., Jochims, H.-W.; Baumgärtel, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5025.
- [17] Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Leach, S., *Astron. & Astrophys.* **1996**, *314*, 1003.
- [18] Schwell, M., Dulieu, F., Jochims, H.-W., Fillion, J.-H., Lemaire, J.-L., Baumgärtel, H., Leach, S., *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10908.
- [19] Shemansky, D.E., Stewart, A.I.F., West, R.A., Esposito, L.W., Hallett, J.T., Liu, X., *Science* **2005**, *308*, 978.
- [20] Koskinen, T.T., Yelle, R.V., Snowden, D.S., Lavvas, P., Sandel, B.R., Capalbo, F.J., Benilan, Y., West, R.A., *Icarus* **2011**, *216*, 507-534.
- [21] Flasar, F.M., Achterberg, R.K., Conrath, B.J., Gierasch, P.J., Kunde, V.G., Nixon, C.A., Bjoraker, G.L., Jennings, D.E., Romani, P.M., Simon-Miller, A.A., Bézard, B., Coustenis, A., Irwin, P.G., Teanby, N.A., Brasunas, J., Pearl, J.C., Segura, M.E., Carlson, R.C., Mamoutkine, A., Schinder, P.J., Barucci, A., Courtin, R., Fouchet, T., Gautier, D., Lellouch, E., Marten, A., Prangé, R., Vinatier, S., Strobel, D.F., Calcutt, S.B., Read, P.L., Taylor, F.W., Bowles, N., Samuelson, R.E., Orton, G.S., Spilker, L.J., Owen, T.C., Spencer, J.R., Showalter, M.R., Ferrari, C., Abbas, M.M., Raulin, F., Edgington, S., Ade, P., Wishnow, E.H., *Science* **2005**, *308*, 975.
- [22] Ferradaz, T., Bénilan, Y., Fray, N., Jolly, A., Schwell, M., Gazeau, M.-C., Jochims, H.-W., *Planet. Space Sci.* **2009**, *57*, 10-22.
- [23] Fray, N., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Jolly, A., Schwell, M., Arzoumanian, E., Ferradaz, T., Es-Sebbar, Et., Guillemin, J.-C., *J. Geophys. Res. Planets* **2010**, *115*, E06010.
- [24] Seager, S., *"Exoplanet Atmospheres"*, Princeton University Press (Princeton), **2010**.
- [25] Venot, O., Hébrard, E., Agundez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Iro, N., Bounacoeur, R., *Astronom. Astrophys.* **2012**, *546*, A43.
- [26] Venot, O., Fray, N., Gazeau, M.-C., Hébrard, E., Larcher, G., Schwell, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., *Astronom. Astrophys.* **2013**, sous presse, accessible librement en ligne (<http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/201220945>).
- [27] Garcia, G.A., Soldi-Lose, H., Nahon, L., *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 023102.
- [28] Schwell, M., Bénilan Y., Fray N., Gazeau M.-C., Es-Sebbar E., Garcia, G.A., Nahon, L., Champion, N., Leach, S., *Chem. Phys.* **2012**, *393*, 107-116.
- [29] Schwell, M., Bénilan, Y., Fray, N., Gazeau, M.-C., Es-Sebbar, Et., Gaie-Levrel, F., Champion, N. Leach, S., *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 2843-2856 (**cf. liste des publications**).
- [30] Schwell, M., Gaie-Levrel, F., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Fray, N., Saul, G., Champion, N., Leach, S., Guillemin, J.C., *European Astronomical Society Publication Series* **2012**, *58*, 301-306.
- [31] Koch, D.M., Toubin, C., Peshlherbe, G.H., Hynes, J.T., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 2972-2980.
- [32] Strecker, A., *Annalen der Chemie und Pharmazie* **1854**, *91*(3), 349–351.

- [33] Danger, G., Borget, F., Chomat, M., Duvernay, F., Theulé, P., Guillemin, J.-C., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Chiavassa, T., *Astron. Astrophys.* **2011**, 535, A47, 1-9.
- [34] Schwell, M., Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Leach, S., *Chem. Phys.* **2008**, 344, 164-175.
- [35] (a) Ng, C.Y.: "Spectroscopy and Dynamics of Neutrals and Ions by High-resolution Infrared vacuum ultraviolet photoionization and photoelectron methods", Chapter 19 in *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, ed. Jaan Laane, Elsevier (Amsterdam), **2009**; (b) Pan, Y., Gao, H., Yang, L., Zhou, J., C.Y. Ng, W.M. Jackson, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 071101.
- [36] (a) Jackson, W.M., Xu, D., Huang, J., Price, R.J., Volman, D.H., *Earth, Moon and Planets* **2002**, 89, 197-220; (b) Zhou, J., Jones, B., Yang, X., Jackson, W.M., Ng, C.Y., *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 014305; (c) Cochran, A.L., Jackson, W.M., Meech, K.J., Glaz, M., *Icarus* **2007**, 187, 156-166; (d) Jackson, W.M., Shi, X., Yang, X., Cochran, A.L., *Astrophys. J.* **2009**, 698, 1609-1619.
- [37] (a) Silva, R., Gichuhi, W.K., Huang, C., Doyle, M.B., Kislov, V.V., Mebel, A.M., Suits, A.G., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, 105, 12713-12717; (b) Silva, R., Gichuhi, Kislov, V.V., Landera, A., Mebel, A.M., Suits, A.G., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11182-11186.
- [38] Schwell, M., Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Leach, S., *Planet. Space Sci.* **2006**, 54, 1073.
- [39] Jochims, H.-W., Schwell, M., Baumgärtel, H., Leach, S., *Chem. Phys.* **2005**, 314, 263.
- [40] Schwell, M., Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Leach, S., *Chem. Phys.* **2008**, 353, 145-162.
- [41] Jochims, H.-W., Schwell, M., Chotin, J.-L., Clémmino, M., Dulieu, F., Baumgärtel, H., Leach, S., *Chem. Phys.* **2004**, 298, 263.
- [42] Mata, S., Vaquero, V., Cabezas, C., Pena, I., Pérez, C., López, J.C., Alonso, J.L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4141-4144.
- [43] Gaie-Levrel, F., Garcia, G.A., Schwell, M., Nahon, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 7024-36 ([cf. liste des publications](#)).
- [44] Dehareng, D., Dive, G., *Int. J. Mol. Sci.* **2004**, 5, 301.
- [45] Touboul, D., Gaie-Levrel, F., Garcia, G.A., Nahon, L., Poisson, L., Schwell, M., Hochlaf, M., *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 094203.
- [46] Schermann, J.P., "Spectroscopy and Modelling of Biomolecular Building Blocks", Elsevier (Amsterdam), **2008**.