



Caractérisation et dynamique des états excités des molécules aromatiques protonées

Ivan Alata

► To cite this version:

Ivan Alata. Caractérisation et dynamique des états excités des molécules aromatiques protonées. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT: 2012PA112187 . tel-00923146

HAL Id: tel-00923146

<https://theses.hal.science/tel-00923146>

Submitted on 2 Jan 2014

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.

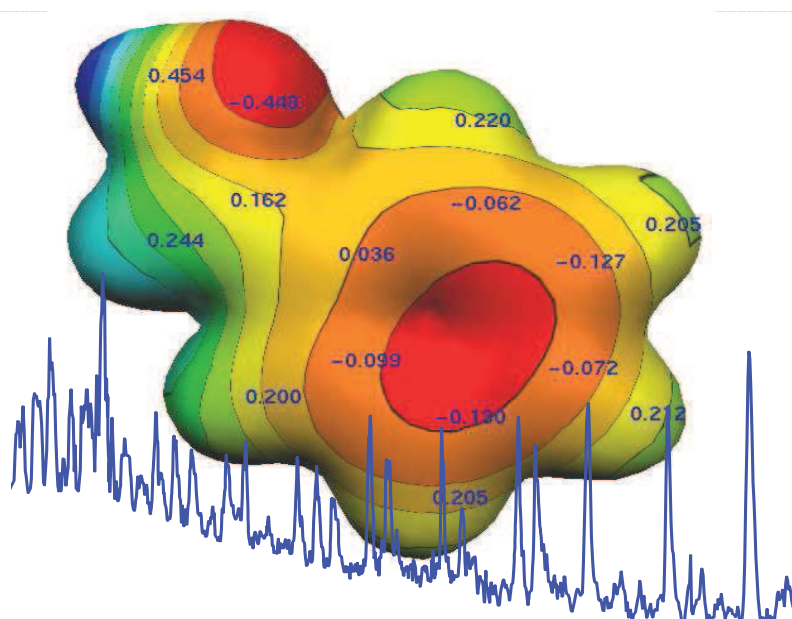
UNIVERSITE PARIS-SUD

Ecole doctorale : ondes et matière (EDOM)

Centre Laser de l'Université Paris-Sud 11 (CLUPS)

Discipline : Spectroscopie moléculaire

THÈSE DE DOCTORAT



Soutenue le 28/09/2012

Par

Ivan (Aifan) ALATA

Caractérisation et dynamique des états excités des molécules aromatiques protonées

Directeur de thèse :

Christophe JOUVET/Directeur de recherche au CNRS/Directeur du centre Laser
de l'université Paris Sud

Composition du jury :

Président du jury :

Pascal Parneix /Enseignant-Chercheur/ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
(ISMO).

Rapporteurs :

Gilles Grégoire/Chargé de recherche/ Laboratoire de Physique des Lasers UMR
7538 CNRS Université Paris13 - Institut Galilée.

Benoit Soep/ Directeur de recherche émérite/ URA2453 Laboratoire Francis PERRIN
(LFP) CEA.

Examineurs :

Pascal Parneix /Enseignant-Chercheur/ Institut des Sciences Moléculaires
d'Orsay.

Remerciements:

Tout d'abord, je tiens à remercier messieurs Benoit Soep et Gilles Grégoire pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également monsieur Pascal Parneix d'avoir présidé le jury de thèse.

Je remercie le CEA syrien pour son soutien financier ainsi que tous les membres du CEA, en particulier le directeur général, le directeur du département de physique et les collègues du département de physique. Je remercie aussi le service des étudiants.

J'adresse un grand merci tout particulier à Christophe Jouvét, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, avoir accepté de diriger ma thèse et de m'encadrer pendant ces années. Je lui suis redevable pour le savoir-faire expérimental qu'il a su me transmettre, pour tous ses précieux conseils, indispensables pour réaliser les expériences. Sa grande disponibilité auprès de l'expérience a grandement contribué à la réussite du travail présenté dans cette thèse. J'ai pu également profiter de sa compétence dans les calculs de chimie quantique et l'interprétation des résultats de ces derniers. J'adresse aussi toute ma gratitude à Michel Broquier, pour tous les conseils expérimentaux, son soutien et sa patience pendant les répétitions. Je tiens à remercier Claude Dedonder pour sa gentillesse, ses informations et sa vision complémentaire du point de vue d'une chimiste. Je remercie notre collègue Reza Omidyan pour son amitié, sa participation à l'expérience et les calculs qu'il a effectués.

Je remercie les services mécanique, informatique et électronique de l'ISMO, et en particulier Christophe Charrière.

Je remercie infiniment M. Masaaki Fujii pour sa gentillesse, et de m'avoir accueilli dans son laboratoire à Tokyo et pour le travail dans un cadre chaleureux et le temps qu'il m'a consacré. Également, je remercie M. Otto Dopfer pour les expériences effectuées à Berlin, pour les discussions fructueuses dans les analyses de certains résultats.

Je remercie énormément Michel Barat, pour son aspect humain et sympathique, et pour tous les discussions enrichissantes, « ses visites en Russie et en Géorgie », et pour le temps qu'il a consacré à améliorer la rédaction du manuscrit. Je remercie Jacqueline Fayeton pour sa sympathie et ses conseils expérimentaux. Je remercie aussi Sachin Sookria et Marie Pérot pour nos échanges sympathiques. Je remercie tout l'équipe d'Anne Zehnacker.

Merci à tous les membres du laboratoire CLUPS, tout particulièrement, à Chantal JUCHA, pour sa sympathie, son accueil et ses conseils administratifs et « médicaux », à Sandrine Lecart, pour le sourire permanent et sa gaieté, à Marie-Pierre, à Sandrine, à Karine, et à tous les étudiants et les post-doc : Siddarth, Samia, Alan, Céline, Nicolas, Jean-Baptiste et Laurent ...

Enfin, merci à ma mère, mon père, ma famille et mes amis en France et en Syrie qui m'ont constamment supporté et m'ont encouragé durant ma thèse.

Table des matières

Introduction.....1

Bibliographie de l'introduction.....8

CHAPITRE I: Description du dispositif expérimental15

Introduction16

1.1 Schéma général.....17

1.2 Formation des molécules protonées20

1.2.1 Les mécanismes de protonation des molécules.....21

1.2.2 Une décharge électrique couplée avec un jet supersonique.....22

1.2.3 Lois de Paschen.....25

1.2.4 Signal des molécules protonées en fonction de concentration de l'hydrogène dans le mélange gazeux27

1.2.5 Formation des agrégats protonés.....28

1.2.6 Evaporation des molécules.....29

1.3 Sélection en masse.....29

1.3.1 Spectromètre de masse à temps de vol.....30

1.3.2 Le réflectron.....32

1.4 Interaction laser.....34

1.4.1 Les lasers utilisés.....34

1.4.2 La zone d'interaction avec le laser.....37

1.5 La détection38

1.5.1 Détecteurs MCP.....38

1.5.2 Le paquet d'ions.....39

1.5.3 Mesure du temps de fragmentation.....40

1.5.4 Caractérisation de la source d'ion et du jet.....43

1.6 Autres fonctionnalités.....44

1.6.1 Sélecteur de masse (« Mass gate »).....44

1.6.2 La synchronisation temporelle.....47

Appendice 1 : La résolution temporelle de la zone de fragmentation.....49

Bibliographie du chapitre I.....54

CHAPITRE II: Génération d'un faisceau de molécules protonées froides.....59

Introduction60

2.1 Caractérisation théorique d'un jet supersonique couplé avec une décharge électrique

.....61

2.1.1 Caractérisation thermodynamique du jet supersonique.....63

2.1.2	Nombre de collisions pour différents gaz porteurs et différentes molécules protonées en fonction de la distance réduite.....	66
2.1.3	La relaxation vibrationnelle des molécules protonées en fonction de la distance réduite.....	70
2.1.4	Conclusion.....	74
2.2	Etude expérimentale des paramètres importants pour la production d'un faisceau moléculaire froid.....	75
2.2.1	La durée d'ouverture de la vanne.....	78
2.2.2	Forme du signal des particules neutres et des molécules froides en fonction de la durée d'ouverture de la vanne.....	79
2.2.3	Signal d'ions pour différents temps d'ouverture de la vanne.....	80
2.2.4	Durée entre l'ouverture de la vanne et le déclenchement de la décharge.....	81
2.2.5	Tension appliquée à la décharge.....	82
2.2.6	Délai entre le déclenchement de la décharge et de l'extraction.....	83
2.3	Bibliographie du chapitre II.....	85

CHAPITRE III: Molécules polycycliques aromatiques protonées.....87

	Introduction.....	89
	La nature des orbitales des molécules protonées	90
3.1	Calculs <i>ab-initio</i>	91
3.1.1	Calculs dans l'état fondamental.....	91
3.1.2	Calculs des états excités	91
3.1.3	Calculs des vibrations.....	92
3.1.4	Les bases d'orbitales.....	93
3.1.5	Valeurs mesurées et calculées de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour différentes molécules.....	94
3.1.6	Remarques.....	95
3.2	Molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires.....	95
3.3	Benzène protoné.....	96
3.3.1	Transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$	97
3.3.2	Étude théorique, croisement de S_1 avec l'état fondamental.....	99
3.3.3	Benzène protoné dans une matrice de néon.....	99
3.4	Dimère de benzène protoné.....	100
3.4.1	L'isomère le plus stable.....	101
3.4.2	Spectre d'absorption.....	102
3.4.3	Calculs <i>ab-initio</i> du premier état excité.....	103
3.4.4	Transfert de charge.....	104
3.4.5	Origine du décalage spectral vers le rouge.....	105
3.5	Naphtalène protoné.....	106
3.5.1	L'isomère le plus stable.....	106
3.5.2	Le spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$	107
3.5.3	Calculs <i>ab-initio</i>	108

3.5.4	Analyse des vibrations.....	108
3.5.5	Comparaison avec les vibrations du naphthalène neutre.....	110
3.5.6	Transfert de charge.....	112
3.5.7	L'affinité protonique.....	113
3.5.8	Isomère C _β	114
3.6	L'Anthracène protoné	114
3.6.1	La géométrie la plus stable.....	115
3.6.2	Spectre d'absorption S ₁ ←S ₀	116
3.6.3	Analyse des vibrations de l'anthracène protoné.....	118
3.6.4	Comparaison avec les modes vibrationnels actifs dans la molécule neutre.....	119
3.7	Le tétracène protoné.....	121
3.7.1	La géométrie la plus stable.....	121
3.7.2	Le spectre d'absorption S ₁ ←S ₀	122
3.7.3	Calculs <i>ab-initio</i>	122
3.7.4	Analyse des vibrations du tétracène protoné.....	123
3.7.5	Comparaison avec les vibrations de la molécule neutre.....	124
3.7.6	Comparaison des transitions dans les molécules neutres et protonées, origine de décalage vers le rouge.....	124
3.8	Bibliographie du chapitre III.....	127
3.9	Publications concernant chapitre III.....	131
3.9.1	Article 1	
3.9.2	Article 2	
3.9.2.1	Informations supplémentaires de l'article 2	
3.9.3	Article 3	
3.9.3.1	Informations supplémentaires de l'article 3	

Chapitre IV: Molécules Polycycliques aromatiques protonées non linéaires 132

Introduction.....	133
4.1 Le fluorène protoné.....	134
4.1.1 Spectre d'absorption.....	136
4.1.2 Calculs <i>ab-initio</i>	136
4.1.3 Analyse des vibrations.....	137
4.1.4 Le transfert de charge.....	138
4.2 Le phénanthrène protoné.....	139
4.2.1 Le spectre d'absorption.....	140
4.2.2 Calculs <i>ab-initio</i> de S ₁	142
4.2.3 Transfert de charge.....	143
4.3 Le pyrène protoné.....	143
4.3.1 L'isomère le plus stable.....	143
4.3.2 Spectre de photofragmentation.....	144
4.3.3 Calcul <i>ab-initio</i> en S ₁	145

4.3.4	Analyse des vibrations.....	146
4.3.5	Transfert de charge.....	148
4.4	Bibliographie du chapitre IV.....	150
4.5	Publications concernant chapitre IV.....	152
4.5.1	Article 1	
4.5.1.1	Informations supplémentaires de l'article 1	

Chapitre V: Molécules non purement aromatiques154

Introduction		155
5.1	Benzaldéhyde protoné.....	156
5.1.1	Historique.....	157
5.1.2	L'isomère le plus stable en énergie.....	157
5.1.3	Le spectre de photofragmentation.....	158
5.1.4	Calculs <i>ab-initio</i> des états excités.....	158
5.1.5	Calculs de l'énergie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzaldéhyde protoné.....	159
5.1.6	La géométrie.....	160
5.1.7	Analyse des vibrations.....	161
5.1.8	La structure électronique du benzaldéhyde protoné et du benzaldéhyde neutre.....	162
5.2	Le Salicylaldéhyde protoné.....	163
5.2.1	Les isomères et les conformères les plus stables en énergie du Salicylaldéhyde protoné	164
5.2.2	Le Spectre de photofragmentation.....	165
5.2.3	Calculs des spectres de vibration.....	167
5.2.4	Structure électronique.....	168
5.3	Aniline protoné.....	170
5.3.1	Spectre d'absorption UV.....	171
5.3.2	Calculs <i>ab-initio</i>	172
5.3.3	Migration du proton dans le premier état excité.....	174
5.3.3.1	Migration du proton de l'atome d'azote N_7 vers le carbone C_1	174
5.3.3.2	Migration du proton de N_7 vers C_2	177
5.4	Indole protoné.....	179
5.5	Naphtol-1 (a-naphtol).....	180
5.6	Naphtol-2 (β-naphtol)	180
5.7	1-Naphthalenecarboxaldehyde protoné.....	181
5.8	Bibliographie du chapitre V.....	182
5.9	Publications concernant le chapitre V.....	184
5.9.1	Article 1	
5.9.1.1	Informations supplémentaires à l'article 1	
5.9.2	Article 2	

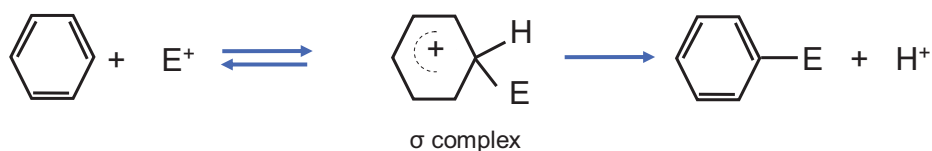
Chapitre VI: Les agrégats protonés.....185

Les agrégats protonés	185
6.1 Publications concernant le chapitre V.....	187
6.1.1 Article 1	
6.1.2 Article 2	
Conclusion et perspectives	188
Bibliographie de la Conclusion et des perspectives.....	194

Introduction

La protonation d'un atome, d'une molécule ou d'un ion est l'addition d'un proton (H^+) à cet atome, à cette molécule ou à cet ion. C'est en fait une "réaction chimique" fondamentale car les propriétés chimiques et physiques changent de manière importante et significative (caractère hydrophile, acidité, basicité, propriétés optiques, distribution de la charge, polarité, dynamique ...). Le but de cette thèse est d'étudier les états électroniques excités de quelques molécules aromatiques protonées en phase gazeuse, donc dans un environnement complètement isolé, par des méthodes spectroscopiques en utilisant des lasers accordables.

Les molécules aromatiques protonées jouent un rôle important dans les réactions de substitution électrophile aromatique [1–3], réactions fondamentales en chimie organique et dans différents processus biologiques [4], [5]. Les molécules aromatiques protonées apparaissent dans ces réactions souvent comme des réactifs intermédiaires de courte durée de vie [6–9], comme le σ -complexe dans la réaction d'addition électrophile:



Une brève explication de ce mécanisme est donnée sur la Figure 0-1. Dans une première étape, l'électrophile E (qui peut être considéré comme un acide de Lewis) est attaqué par l'électron π du cycle aromatique (considéré comme base de Lewis), puis il y a formation d'une nouvelle liaison d'un carbone de type sp^3 avec l'électrophile et le proton, ce qui donne un intermédiaire chargé positivement (la molécule protonée) appelée différemment, soit par exemple, ion arenium ou ion carbonium ou plus généralement σ -complexe.

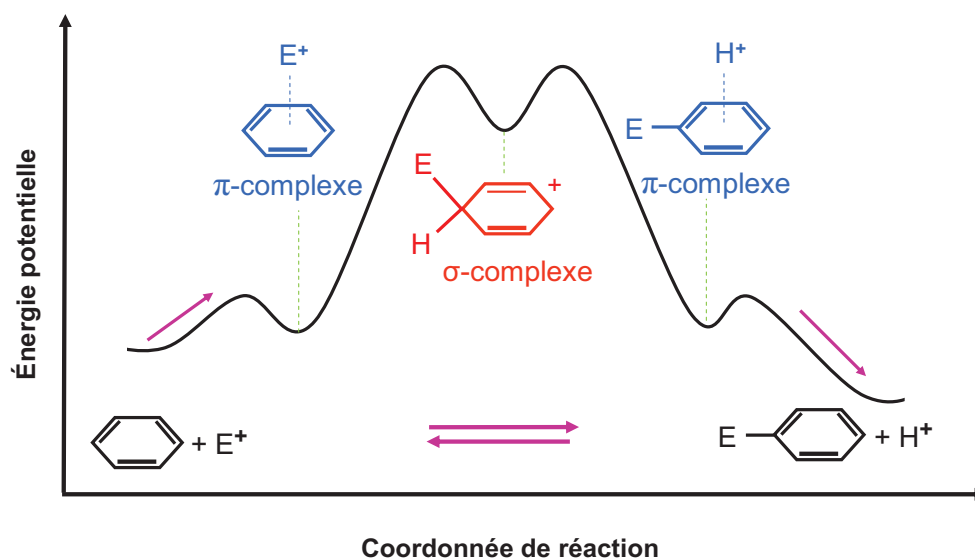


Figure 0-1 : schéma d'une réaction de substitution électrophile aromatique ; l'électrophile est attaqué par l'électron π du cycle benzénique, la forme protonnée permet de la formation du carbone sp^3 qui donne le σ -complexe, puis un réarrangement rapide attache temporairement le proton à l'électron π de benzène, qui est finalement éjecté de la molécule.

Le σ -complexe est très actif chimiquement, il a une durée de vie très courte en solution. Un réarrangement rapide attache le proton à l'électron π du cycle suivi par l'éjection du proton conduisant à la substitution électrophile aromatique. La caractérisation du σ -complexe est d'un intérêt majeur pour comprendre, et éventuellement contrôler la dynamique et la sélectivité de ces réactions, une première étape vers la maîtrise des processus chimiques, voire biochimiques [2], [10], [11].

En 1994 George Olah a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur la caractérisation des molécules organiques protonées « carbonium ions » [12], [13]. Il a employé les méthodes de spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la technique ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Les molécules protonées sont préparées en phase liquide dans un milieu très acide, le penta-fluorure d'antimoine (SbF_5), un acide 10^{15} fois plus fort que l'acide sulfurique pur à 100% [14], et à une très basse température de $-78^\circ C$. Ces conditions sont nécessaires pour obtenir les molécules protonées avec une durée de vie en solution assez longue pour permettre leur étude spectroscopique [3], [9], [15–22]. Ces recherches ont permis à la chimie organique d'effectuer un grand pas en avant. Actuellement la structure et la dynamique de presque tous les ions de type « carbonium » peuvent être étudiées et caractérisées en phase liquide. Grâce à ces études, de nouveaux composés chimiques ont été synthétisés, qui ont servi par la suite à différentes applications en biologie et dans l'industrie chimique [12].

Le milieu interstellaire est un autre environnement qui est susceptible de contenir des molécules aromatiques protonées en phase gazeuse [23–25]. Les bandes d'absorption de la lumière par le milieu interstellaire appelés DIBs «Diffuse Interstellar bands» présentent un des plus résistants puzzles en spectroscopie astronomique [26], [27] (Figure 0-2-a). Découvertes en 1922 [28], environ 100 bandes ont pu être observées, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (Figure 0-2-b). L'origine de certaines bandes est très discutée depuis de nombreuses années [29], et reste encore aujourd'hui un domaine de recherche très actif.

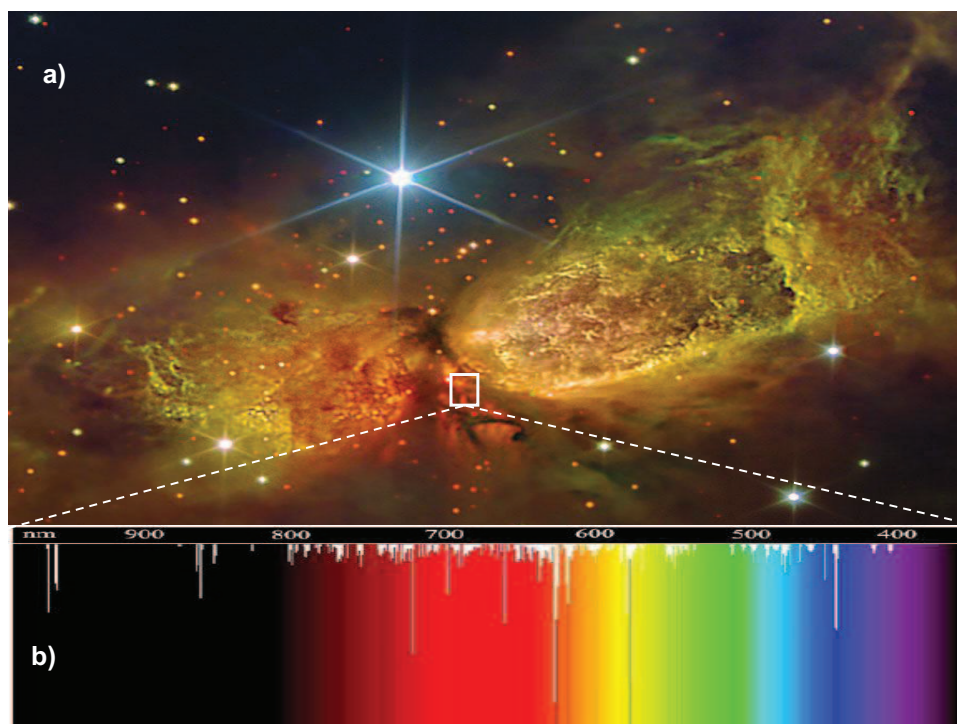


Figure 0-2 : a) Les nuages interstellaires (Sharpless 2-106 se situent à environ 2 000 années-lumière en direction de la constellation du Cygne, photo prise par le télescope Hubble, NASA). b) Bandes interstellaires diffuses (en blanc) superposées à un spectre de couleur allant du proche ultraviolet (droite), au proche infrarouge (gauche), où se concentre la plupart des bandes.

Les molécules aromatiques protonées sont des candidats possibles pour expliquer certaines raies d'absorption [23–25], [30]. Le Page *et al.* [23] et Snow *et al.* [24] sont les premiers à proposer ces molécules comme candidats pour le DIBs. Cela vient de leur stabilité chimique par rapport à celle des radicaux cations, stabilité due à leurs couches électroniques fermées, contrairement aux radicaux cationiques. Comme les DIBs semblent être formés plus efficacement dans les nuages H_I (hydrogène ionisé), nuages essentiellement formés d'hydrogène atomique mais contenant également des quantités importantes d'hydrogène moléculaire, d'azote et d'oxygène atomique [24], la stabilité chimique permet aux molécules aromatiques protonées de "résister" et de ne pas perdre leur protonation par collisions. La modélisation suggère aussi que ces molécules doivent posséder plus de 30 atomes de carbone parce que les petites molécules sont détruites par l'irradiation UV présente dans ce milieu.

[30]. Des calculs *ab-initio* confortent cette hypothèse [25], car l'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$ calculée pour le coronène protoné et l'ovalène protoné se trouve dans le visible, ce qui est un signe très encourageant, parce que la partie de DIBs la plus difficile à expliquer se trouve dans cette région spectrale.

Les spectres obtenus dans l'infrarouge (Figure 0-3) concernant des petites molécules aromatiques protonées ne sont pas suffisants, pour confirmer la présence de molécules aromatiques protonées dans les nuages interstellaires, parce que ils ne reproduisent pas en manière identique les raies de DIBs observés dans la même région spectrale [31–34], donc la spectroscopie électronique est souhaitée pour confirmer l'existence de ces molécules.

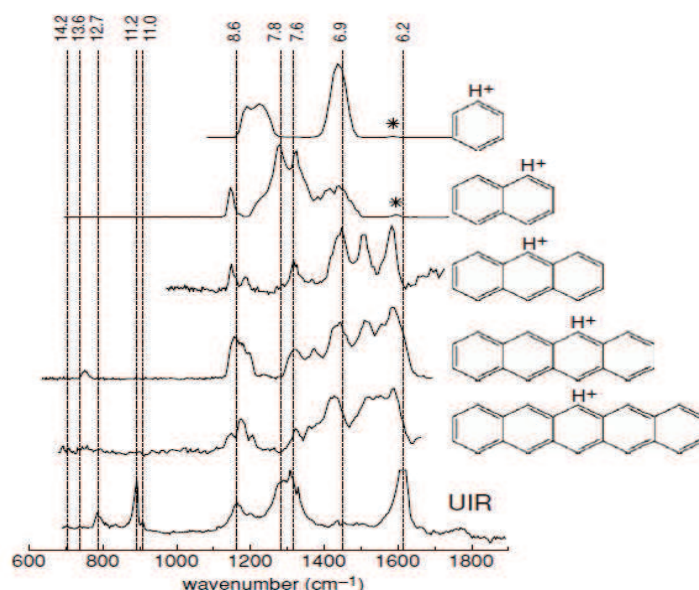


Figure 0-3 : Spectres d'absorption infrarouge des molécules aromatiques protonées linéaire $n = 1, 2, 3, 4, 5$ (n ; est le nombre du cycle aromatique) comparés au spectre d'absorption des nuages interstellaires dans l'infrarouge (UIR) [33].

Les molécules aromatiques protonées ont été identifiées dans la haute atmosphère de Titan [35–37]. Leur caractérisation permet ainsi de mieux comprendre la composition et les phénomènes atmosphériques dans Titan. Les molécules aromatiques protonées sont présentes dans d'autres milieux tels que les flammes de combustion et les plasmas. Kiendler *et al* [38] ont identifiés leur présence dans les flammes de combustion produites par des moteurs à réaction, une meilleure connaissance de la structure et des propriétés de ces molécules permettrait de mieux comprendre et d'améliorer le fonctionnement de ces moteurs. Ces molécules sont présentes aussi dans des plasmas de divers hydrocarbures [39], ce qui pourraient éventuellement conduire à des applications de dépollution par plasma. Autre aspect intéressant à noter, la protonation des molécules aromatiques modifie les propriétés optiques des polymères conjugués [40–42], l'utilisation des molécules aromatiques protonées

pourraient ainsi permettre de concevoir et de développer de nouveaux émetteurs et capteurs optiques organiques dans de nouvelles régions spectrales, et plus particulièrement dans le visible.

La première étude spectroscopique de la protonation d'une molécule date de 1952. Elle a été obtenue par Gold *et al.* [43], [44] dans une solution très acide contenant de l'anthracène neutre à très basse température (environ -80°). L'absorption électronique est déplacée vers le visible par rapport à celle de l'anthracène neutre et a été attribuée à l'anthracène protoné. Reid obtient en 1954 des spectres d'absorption électronique pour plusieurs molécules aromatiques protonées dissous dans l'acide sulfurique ; benzène, naphthalène, anthracène, toluène, pyrène ... [45]. Ces spectres d'absorption sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à ceux des molécules neutres parentes. Reid propose comme explication que cet effet est dû à « une forte migration de charges positives entre les cycles aromatiques ».

La spectroscopie électronique en phase liquide permet de déterminer la concentration de molécules protonées par rapport aux molécules non protonées, la basicité du composé ainsi que l'acidité du milieu. L'interprétation détaillée des spectres donne des informations sur la distribution de charge au sein de la molécule. Malgré leur utilité, ces informations n'ont pas permis de déterminer la géométrie et la stabilité des différents isomères. D'autres méthodes spectroscopiques ont alors été utilisées telles que la spectroscopie IR, Raman et la RMN. La spectroscopie IR en solution donnent des informations détaillées sur la position du proton et la structure géométrique [46], mais l'utilisation de la spectroscopie IR pour étudier la protonation n'est pas sans pièges et des difficultés sont apparues tant sur le plan expérimental que pour l'attribution des bandes du spectre IR [7]. La Spectroscopie RMN offre une possibilité pour examiner en détail la structure des molécules protonées en solution [7], une méthode très utile pour l'interprétation de la structure moléculaire, la densité de la charge des différents isomères correspondant aux différents sites de protonation [19], [21], [22]. Ces méthodes ont longtemps occupées une place centrale dans l'étude de ces molécules et ont permis un progrès important pour caractériser de nombreuses molécules protonées en phase liquide [3], [7], [9], [15–22].

Les molécules protonées sont en général très sensibles à leur environnement local, leurs propriétés telles la position du groupe chargé, l'orientation relative des molécules de solvant, la dynamique et la stabilisation des isomères dépendent du solvant... [7], ainsi, pour révéler leurs propriétés intrinsèques, une étude en phase gazeuse est indispensable [47–49]. Très tôt, on a observé que certaines molécules subissent une dynamique suite à l'excitation électronique, comme la migration du proton ou la déformation de la géométrie [45], cette dynamique dépendant fortement du milieu environnant, l'étude des mécanismes

correspondants doit être effectué sur des molécules isolées de ce milieu. Pour tester l'hypothèse de DIBs, il est nécessaire d'obtenir les spectres d'absorption dans un environnement complètement isolé semblable au milieu interstellaire.

Jusqu'à présent, très peu de chose était connu sur les molécules protonées isolées en phase gazeuse. Seulement quelques résultats étaient disponibles dans la littérature scientifique [50–52] et la plupart de ces résultats avaient été obtenus dans des conditions où les molécules étaient chaudes et avec une très faible résolution spectrale. Ce manque de données venait de la difficulté de générer des molécules protonées en phase gazeuse et surtout de les produire à basse température. Sachant aussi que la protonation est un processus exothermique, une quantité importante d'énergie est apportée à la molécule suite à sa protonation. Cette énergie est stockée dans les modes vibrationnels, et conduit à une congestion spectrale lors de l'observation (Figure 0-4-a). Le refroidissement est donc nécessaire pour observer la structure vibrationnelle dans le spectre d'absorption électronique (Figure 0-4-b).

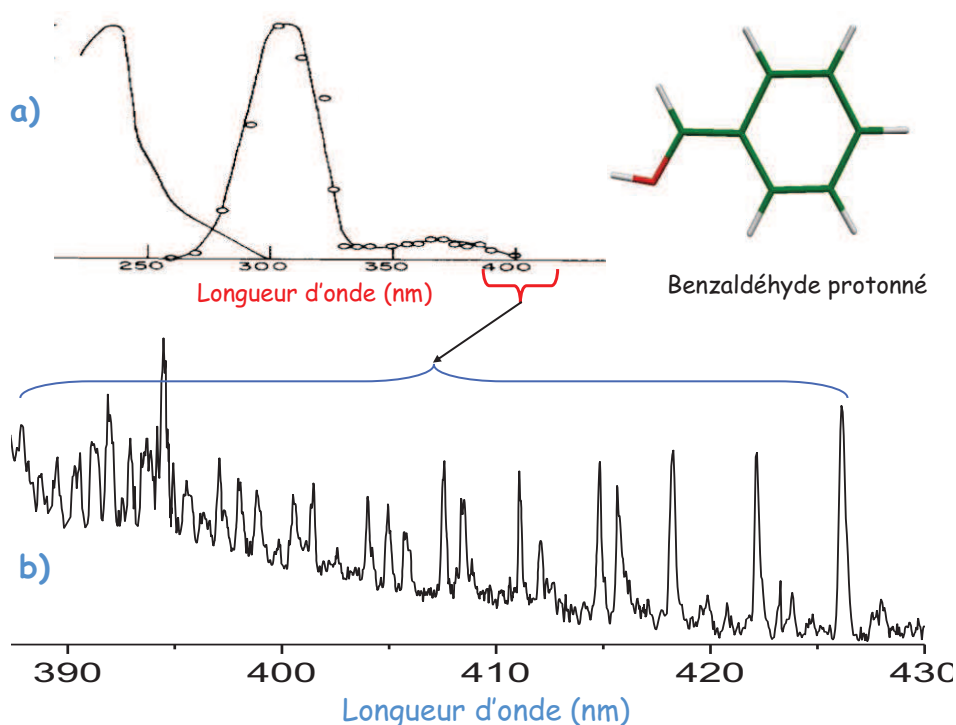


Figure 0-4 : spectre d'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$ du benzaldéhyde protonné en phase gazeuse, a) spectre obtenu en 1977 par Freiser *et al.* [53], les molécules sont chaudes et la résolution spectrale n'est que de 10 nm. b) spectre obtenu en 2009 par Alata *et al.* [54] avec des molécules froides et une résolution spectrale de 0.05 nm.

Récemment, des progrès ont permis d'étudier les molécules protonées en phase gazeuse à très basse température, en particulier le développement des sources ioniques couplées avec des techniques d'expansion de jet supersonique. On a pu ainsi obtenir des spectres d'absorption dans l'infrarouge, à haute résolution pour différentes molécules protonées [31], [34], [55–71]. Ces spectres ont permis de déterminer la structure géométrique des molécules et le site de protonation et ont pu être comparés avec les spectres d'absorption

des DIBs dans l'infrarouge [31], [71]. En revanche les spectres d'absorption électronique restent très rares et la plupart sont obtenus avec des molécules chaudes [51–53]. Un autre progrès remarquable a été le développement de méthodes de spectrométrie laser dans des trappes à ions refroidis à quelques K. Les spectres d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ résolus vibrationnellement d'acides aromatiques protonés et même de petits peptides protonés ont pu être obtenus récemment [72–75].

Le travail décrit dans cette thèse a permis d'obtenir les spectres d'absorption électronique de différentes molécules aromatiques protonées en phase gazeuse qui sont suffisamment froides pour en observer la structure vibrationnelle [54], [76–82]. Ces résultats expérimentaux ont été complétés par des calculs *ab-initio* qui ont permis de déterminer la structure géométrique, les modes de vibration et, pour certaines de ces molécules, la dynamique dans l'état excité.

Ce manuscrit comprend cinq chapitres. Le premier donne une description détaillée de la méthode expérimentale employée pour la génération des molécules protonées, la sélection en masse, l'interaction avec le laser et la détection des fragments produits. Le chapitre II est consacré à caractériser la source d'ions froids. Il comprend une étude théorique et expérimentale du jet supersonique couplé à une décharge électrique. Ces études permettent de choisir les meilleures conditions pour obtenir un faisceau d'ions froids. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sont décrits dans les trois chapitres suivants. Le chapitre III présente les spectres d'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$ des molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires : benzène, naphthalène, anthracène, tétracène, pentacène, complétés par les résultats du calcul *ab-initio* pour chaque molécule. L'étude des molécules aromatiques protonées non linéaires, fluorène, phénanthrène, pyrène fait l'objet du chapitre IV. Le chapitre V traite des résultats obtenus pour des molécules protonées non purement aromatiques contenant un « hétéro » atome : le benzaldéhyde, le salicylaldéhyde, 1-naphthol et 2-naphthol, l'indole et l'aniline. Enfin dans le chapitre VI j'ai ajouté les articles concernant les agrégats protonés : naphthalène-(H₂O)_n, (n=1,2,3), naphthalène-(NH₃)_n, (n=1,2,3) et benzaldéhyde (Ar , N₂).

A la fin de chaque chapitre j'ai inséré les articles publiés sur les résultats obtenus.

Bibliographie de l'introduction

- [1] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, vol. 15, no. 11. Springer, 2007, pp. 704-705.
- [2] M. Smith and J. March, *March's advanced organic chemistry*. Wiley, 2001, pp. 1-2384.
- [3] G. A. Olah, K. Laali, and O. Farooq, "Aromatic substitution. 52. Superacid-catalyzed carbonylation of aromatics with carbon monoxide," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 9, pp. 1483-1486, May 1985.
- [4] W. Hanstein, G. Traylor, H. J. Berwin, and T. G. Traylor, "Modes of carbonium ion stabilization. Evidence from charge-transfer spectra," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 4, pp. 829-836, Feb. 1970.
- [5] A. Warshel and M. Levitt, "Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme," *Journal of Molecular Biology*, vol. 103, no. 2, pp. 227-249, May 1976.
- [6] G. A. Olah, "Mechanism of electrophilic aromatic substitutions," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 2, no. 8, pp. 53-565, Aug. 1995.
- [7] G. A. Olah, "Aromatic substitution. XXVIII. Mechanism of electrophilic aromatic substitutions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 4, no. 7, pp. 240-248, 1971.
- [8] G. a. Olah, A. M. White, and D. H. O'Brien, "Protonated heteroaliphatic compounds," *Chemical Reviews*, vol. 70, no. 5, pp. 561-591, Oct. 1970.
- [9] G. A. Olah, M. Tashiro, S. Kobayashi, and M. Mark, "Aromatic substitution. XXVII. Friedel-Crafts benzylation of toluene and benzene with substituted benzyl chlorides. Substituent effects in the electrophilic substituting agent affecting the nature of the transition state as reflected by substrate and posit," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 21, pp. 6369-6371, Oct. 1970.
- [10] H. Ohtaki and T. Radnai, "Structure and dynamics of hydrated ions," *Chemical Reviews*, vol. 93, no. 3, pp. 1157-1204, May 1993.
- [11] S.-K. Lin, "Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. Fourth Edition. by Francis A. Carey," *Molecules*, vol. 5, no. 12, pp. 1528-1529, 2000.
- [12] "<http://www.nobelprize.org>."
- [13] G. A. Olah, "My Search for Carbocations and Their Role in Chemistry (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 13-14, pp. 1393-1405, 1995.
- [14] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Molnar, and J. Sommer, *SUPERACID CHEMISTRY*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, p. 525.

- [15] G. A. Olah and A. M. White, "Stable carbonium ions. LXIV. Protonated carbonic acid (trihydroxycarbonium ion) and protonated alkyl (aryl) carbonates and hydrogen carbonates, and their cleavage to protonated carbonic acid and carbonium ions. The possible role of protonated carbonic aci," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, no. 7, pp. 1884-1889, Mar. 1968.
- [16] G. A. Olah, J. Sommer, and E. Namanworth, "Stable carbonium ions. XLI. Protonated aliphatic alcohols and their cleavage to carbonium ions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 14, pp. 3576-3581, Jul. 1967.
- [17] G. A. Olah, D. H. O'Brien, and M. Calin, "Stable carbonium ions. XLII. Protonated aliphatic aldehydes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 14, pp. 3582-3586, Jul. 1967.
- [18] G. A. Olah and P. Kreienbuehl, "Stable carbonium ions. L. Protonated imines," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 18, pp. 4756-4759, Aug. 1967.
- [19] G. A. Olah, D. H. O. Brien, and M. Calin, "Stable Carbonium Ions. XLII.la Protonated Aliphatic Aldehydes," vol. I, pp. 3582-3586, 1967.
- [20] G. A. Olah, N. Lecture, and L. Angeles, "My Search for Carbocations and Their Role in Chemistry (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 13-14, pp. 1393-1405, 1995.
- [21] G. A. Olah, G. Rasul, C. York, and G. K. S. Prakash, "Superacid-Catalyzed Condensation of Benzaldehyde with Benzene. Study of Protonated Benzaldehydes and the Role of Superelectrophilic Activation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 45, pp. 11211-11214, Nov. 1995.
- [22] G. A. Olah and A. M. White, "Stable carbonium ions. XCI. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of carbonium ions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 21, pp. 5801-5810, Oct. 1969.
- [23] V. L. Page et al., "Chemical Constraints on Organic Cations in the Interstellar Medium," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 35, pp. 8373-8374, Sep. 1997.
- [24] T. P. Snow, V. L. Page, Y. Keheyen, V. M. Bierbaum, C. Nucleare, and M. Stazione, "The interstellar chemistry of PAH cations," *Nature*, pp. 259-260, 1998.
- [25] A. Pathak and P. J. Sarre, "Protonated PAHs as carriers of diffuse interstellar bands," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 391, no. 1, p. L10-L14, 2008.
- [26] T. P. Snow and J. D. Destree, "The Diffuse Interstellar Bands in History and in the UV," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 341-347, Mar. 2011.
- [27] P. J. Sarre, "The diffuse interstellar bands: A major problem in astronomical spectroscopy," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 238, no. 1, pp. 1-10, Jul. 2006.

- [28] M. L. Heger, "Further study of the sodium lines in class B stars, The spectra of certain class B stars in the regions 5630A-6680A and 3280A-3380A, Note on the spectrum of [gamma] Cassiopeiae between 5860A and 6600A," *Lick Observatory bulletin, Berkeley, University of California Press*, vol. 337, no. 10, pp. 141-148, 1922.
- [29] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Pub Co; 2 edition (January 1989).
- [30] V. L. Page, T. P. Snow, and V. M. Bierbaum, "Hydrogenation and Charge States of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diffuse Clouds. II. Results," *The Astrophysical Journal*, vol. 584, no. 1, p. 316, 2003.
- [31] A. M. Ricks, G. E. Douberly, M. A. Duncan, and A. M. R. and G. E. D. and M. A. Duncan, "The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands," *The Astrophysical Journal*, vol. 702, no. 1, p. 301, 2009.
- [32] D. Zhao, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer, "Infrared spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbon molecules: Azulene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 18, p. 184307, Nov. 2009.
- [33] H. K. and J. L. and J. O. and O. Dopfer, "Infrared Spectra of Isolated Protonated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 706, no. 1, p. L66, 2009.
- [34] G. E. Douberly, a M. Ricks, P. v. R. Schleyer, and M. a Duncan, "Infrared Spectroscopy of Gas Phase Benzenium Ions: Protonated Benzene and Protonated Toluene, from 750 to 3400 cm⁻¹," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 22, pp. 4869-4874, May 2008.
- [35] E. Vigren et al., "Dissociative Recombination of Protonated Propionitrile, CH₃CH₂CNH⁺: Implications for Titan's Upper Atmosphere," *The Astrophysical Journal*, vol. 722, no. 1, p. 847, 2010.
- [36] V. Vuitton, R. V. Yelle, V. G. Anicich, and T. A. Journal, "The Nitrogen Chemistry of Titan's Upper Atmosphere Revealed," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 647, no. 2, p. L175, 2006.
- [37] V. Vuitton, R. V. Yelle, and M. J. McEwan, "Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere," *Icarus*, vol. 191, no. 2, pp. 722-742, Nov. 2007.
- [38] A. Kiendler and F. Arnold, "First composition measurements of positive chemiions in aircraft jet engine exhaust: detection of numerous ion species containing organic compounds," *Atmospheric Environment*, vol. 36, no. 18, pp. 2979-2984, Jun. 2002.
- [39] S. Pasquiers, "Removal of pollutants by plasma catalytic processes," *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 28, no. 03, pp. 319-324, 2004.

- [40] D.-J. Liaw et al., "A novel, conjugated polymer containing fluorene, pyridine and unsymmetric carbazole moieties: Synthesis, protonation and electrochemical properties," *Dyes and Pigments*, vol. 82, no. 2, pp. 109-117, Aug. 2009.
- [41] S. Kappaun et al., "The Effect of Protonation on the Optical Properties of Conjugated Fluorene-Pyridine Copolymers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, no. 20, pp. 2122-2134, Oct. 2008.
- [42] J. M. Hancock and S. A. Jenekhe, "Unusual Protonation-Induced Continuous Tunability of Optical Properties and Electroluminescence of a π -Conjugated Heterocyclic Oligomer," *Society*, pp. 6864-6867, 2008.
- [43] V. Gold and F. L. Tye, "403. The basicity of hydrocarbons. Part II. Ultra-violet absorption spectra of conjugated hydrocarbons in sulphuric acid solution," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 2172-2180, 1952.
- [44] V. Gold, B. W. V. Hawes, and F. L. Tye, "402. The basicity of hydrocarbons. Part I. Cryoscopy of conjugated hydrocarbon and carbinol solutes in sulphuric acid," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 2167-2172, 1952.
- [45] C. Reid, "The Aromatic Carbonium Ions¹," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no. 12, pp. 3264-3268, Jun. 1954.
- [46] D. Cook, "Protonation site in organic bases from infrared X—H deformation modes," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 10, pp. 2292-2299, Oct. 1964.
- [47] S. Fornarini, M. Views, O. N. Aromatic, and S. R. By, "Mechanistic views on aromatic substitution reactions by gaseous cations," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 15, no. 6, pp. 365-389, 1996.
- [48] D. Kuck, "Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part II. Gas phase ion chemistry of protonated alkylbenzenes (alkylbenzenium ions)," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 9, no. 6, pp. 583-630, 1990.
- [49] S. Fornarini and M. E. Crestoni, "Gaseous Arenium Ions at Atmospheric Pressure, Elementary Reactions and Internal Solvation Effects," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 12, pp. 827-834, Oct. 1998.
- [50] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Photochemistry of organic ions in the gas phase. Comparison of the gas phase photodissociation and solution absorption spectra of benzoyl cation, protonated benzene, and protonated mesitylene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 11, pp. 3136-3139, May 1976.
- [51] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Acid-base properties of molecules in excited electronic states utilizing ion cyclotron resonance spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3214-3225, May 1977.
- [52] V. A. Kapinus, "Thesis: Photophysical Properties of Protonated Aromatic Hydrocarbons," California Institute of Technology, 2004.

- [53] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Acid-base properties of molecules in excited electronic states utilizing ion cyclotron resonance spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3214-3225, May 1977.
- [54] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Jouvet, "Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 48, pp. 11479-11486, 2009.
- [55] O. Dopfer, J. Lemaire, P. Maitre, B. Chiavarino, M. Crestoni, and S. Fornarini, "IR spectroscopy of protonated toluene: Probing ring hydrogen shifts in gaseous arenium ions," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 249-250, pp. 149-154, Mar. 2006.
- [56] N. Solcà and O. Dopfer, "IR spectrum and structure of protonated ethanol dimer: implications for the mobility of excess protons in solution.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 31, pp. 9520-1, Aug. 2004.
- [57] H.-S. Andrei, N. Solcà, and O. Dopfer, "Microhydration of protonated biomolecular building blocks: IR spectra of protonated imidazole-water(n) complexes.," *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 107-10, Jan. 2006.
- [58] N. Solcà and O. Dopfer, "Protonation of gas-phase aromatic molecules: IR spectrum of the fluoronium isomer of protonated fluorobenzene.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 5, pp. 1421-30, Feb. 2003.
- [59] O. Dopfer, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, and S. Fornarini, "Protonation Sites of Isolated Fluorobenzene Revealed by IR Spectroscopy in the Fingerprint Range," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 35, pp. 7881-7887, Aug. 2005.
- [60] O. Dopfer, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, and S. Fornarini, "Protonation sites of isolated fluorobenzene revealed by IR spectroscopy in the fingerprint range.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 35, pp. 7881-7, Sep. 2005.
- [61] N. Solcà and O. Dopfer, "Separate Spectroscopic Detection of Carbenium and Fluoronium Isomers of Protonated Fluorobenzene," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 13, pp. 1537-1540, 2003.
- [62] O. Dopfer, "Spectroscopic and theoretical studies of $\text{CH}_3^+\text{-Rgn}$ clusters ($\text{Rg}=\text{He, Ne, Ar}$): From weak intermolecular forces to chemical reaction mechanisms," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 437-495, Jul. 2003.
- [63] N. Solcà and O. Dopfer, "Spectroscopic identification of oxonium and carbenium ions of protonated phenol in the gas phase: IR spectra of weakly bound $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+\text{-L}$ dimers ($\text{L} = \text{Ne, Ar, N}_2$).," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 6, pp. 1716-25, Feb. 2004.

- [64] A. Adesokan, G. Chaban, O. Dopfer, and R. B. Gerber, "Vibrational spectroscopy of protonated imidazole and its complexes with water molecules: ab initio anharmonic calculations and experiments.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 31, pp. 7374-81, Aug. 2007.
- [65] G. E. Douberly, A. M. Ricks, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of gas phase $C_3H_5^+$: the allyl and 2-propenyl cations.," *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 2, p. 021102, Jan. 2008.
- [66] G. E. Douberly, A. M. Ricks, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of perdeuterated protonated water clusters in the vicinity of the clathrate cage.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 30, pp. 8449-8453, Jul. 2009.
- [67] A. M. Ricks, G. E. Douberly, P. v. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of protonated ethylene: The nature of proton binding in the non-classical structure," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 1-3, pp. 17-20, Sep. 2009.
- [68] G. E. Douberly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of small protonated water clusters, $H^+(H_2O)_n$ ($n = 2-5$): isomers, argon tagging, and deuteration.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 13, pp. 4570-9, Apr. 2010.
- [69] G. E. Douberly, A. M. Ricks, B. W. Ticknor, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of the tert-butyl cation in the gas phase.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 45, pp. 13782-3, Nov. 2007.
- [70] G. E. Douberly, A. M. Ricks, B. W. Ticknor, and M. A. Duncan, "Structure of protonated carbon dioxide clusters: infrared photodissociation spectroscopy and ab initio calculations.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 5, pp. 950-9, Feb. 2008.
- [71] A. M. R. and G. E. D. and M. A. Duncan, "The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands," *The Astrophysical Journal*, vol. 702, no. 1, p. 301, 2009.
- [72] O. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo, "Electronic Spectroscopy of Cold, Protonated Tryptophan and Tyrosine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 9, pp. 2816-2817, Mar. 2006.
- [73] T. R. Rizzo, J. a. Stearns, and O. Boyarkin, "Spectroscopic studies of cold, gas-phase biomolecular ions," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 481-515, Jul. 2009.
- [74] S. R. Mercier et al., "Microsolvation Effects on the Excited-State Dynamics of Protonated Tryptophan," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 51, pp. 16938-16943, Dec. 2006.
- [75] M. Guidi, U. J. Lorenz, G. Papadopoulos, O. Boyarkin, and T. R. Rizzo, "Spectroscopy of protonated peptides assisted by infrared multiple photon excitation.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 5, pp. 797-799, 2009.

- [76] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvet, and E. Marceca, "Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene," *Chemical Physics*, vol. 393, no. 1, pp. 25-31, Jan. 2012.
- [77] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvet, E. Marceca, and C. Dedonder-Lardeux, "Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 393, no. 14, pp. 17483-17489, Nov. 2010.
- [78] I. Alata et al., "Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_n = 1,2]H," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 7, p. 074307, 2011.
- [79] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, O. Dopfer, and C. Jouvet, "Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules: naphthaleneH⁺," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 43, pp. 1-3, Nov. 2010.
- [80] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, and C. Jouvet, "Protonated salicylaldehyde: Electronic properties," *Chemical Physics*, vol. 399, no. 0, pp. 224-231, May 2012.
- [81] S. Chakraborty et al., "Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Jul. 2009.
- [82] A. Patzer, M. Zimmermann, I. Alata, C. Jouvet, and O. Dopfer, "Electronic Spectra of Protonated Benzaldehyde Clusters with Ar and N₂: Effect of $\pi\pi^*$ Excitation on the Intermolecular Potential," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 178, no. Figure 1, pp. 159-178, 2010.

1 Chapitre I

Description du dispositif expérimental

Sommaire

1	CHAPITRE I.....	15
	Introduction	16
1.1	Schéma général.....	17
1.2	Formation des molécules protonées.....	20
1.2.1	Les mécanismes de protonation des molécules	21
1.2.2	Une décharge électrique couplée avec un jet supersonique.....	22
1.2.3	Lois de Paschen.....	25
1.2.4	Signal des molécules protonées en fonction de La concentration de l'hydrogène dans le mélange gazeux	27
1.2.5	Formation des agrégats protonés	28
1.2.6	Evaporation des molécules	29
1.3	Sélection en masse.....	30
1.3.1	Spectromètre de masse à temps de vol	30
1.3.2	Le réflectron	33
1.4	Interaction laser	34
1.4.1	Les lasers utilisés.....	34
1.4.2	La zone d'interaction avec le laser	37
1.5	La détection :	38
1.5.1	Détecteurs MCP	38
1.5.2	Le paquet d'ions.....	39
1.5.3	Mesure du temps de fragmentation	40
1.5.4	Caractérisation de la source d'ion et du jet	43
1.6	Autre fonctionnalité	44
1.6.1	Sélecteur de masse (« Mass gate »).....	44
1.6.2	La synchronisation temporelle	47
	Appendice 1 :La résolution temporelle de la zone de fragmentation.....	49
	Bibliographie du chapitre I	54

Introduction

Les molécules protonées sont des ions positifs, et si leur préparation en phase gazeuse est relativement simple, les obtenir suffisamment froides pour pouvoir en faire la spectroscopie est très délicate. Les molécules protonées froides peuvent être générées de plusieurs manières, par un canon à électrons couplé avec un jet supersonique [1–4], grâce à une source electrospray [5], [6] couplée avec une trappe à ions refroidie [7–11]. Dans notre expérience on les produits en utilisant une décharge électrique couplée à un jet supersonique [12–17] : cette technique a été déjà utilisé par Douberly *et al.*[18–21] pour former des molécules protonées et autre espèces chargées.

Plusieurs méthodes spectroscopiques permettent d'étudier les molécules en phase gazeuse, mais la faible densité des molécules générées et de leurs propres propriétés physiques (charge positive, répulsion coulombienne, énergie d'ionisation relativement élevée ... etc) rendent la plupart des méthodes usuelles très difficiles voire impossibles à appliquer avec les moyens techniques d'aujourd'hui.

La spectroscopie d'absorption [22–24] et la fluorescence induite par laser [25] requièrent un nombre important de molécules pour pouvoir détecter leur absorption ou mesurer le signal de fluorescence. Dans notre expérience le nombre des molécules protonées qui interagissent avec le laser n'est que de l'ordre d'une dizaine par impulsion laser, ce qui rend ces deux techniques impossibles à utiliser.

La méthode spectroscopique REMPI (Resonance Enhanced Multi Photon Ionization) [26], est très sensible. En utilisant cette technique pour étudier des molécules neutres, on produit des ions qui sont faciles à séparer des molécules neutres. Comme les molécules protonées sont des espèces chargées, l'application de la technique REMPI produit des ions doublement chargés. Le potentiel d'ionisation des molécules protonées est élevé, il faut environ 13 eV pour ioniser le naphthalène protoné [27] (8.1 eV pour ioniser le naphthalène neutre [28]), ce qui correspondrait à l'absorption de nombreux photons. De plus par absorption multiphotonique, même avec les lasers femtoseconde puissants l'ionisation double n'a pas été observée, les processus de fragmentations apparaissant avant la double ionisation.

La photofragmentation est le moyen efficace pour étudier les molécules protonées car elle requière moins d'énergie que l'ionisation. La plupart des études sur les molécules protonées utilisent cette technique les travaux de Dopfer *et al.* ou de Duncan *et al.* dans l'infrarouge [19], [29–35], Rizo *et al.*, Dugourd *et al.* sur les spectres électroniques des molécules « bio » protonées [8], [9], [36].

Après fragmentation on obtient une ou plusieurs molécules neutres et un ion une fois chargé positif (+1). La détection de ces deux types de fragments est possible après les avoir séparés soit en temps soit en position grâce à des détecteurs multicanaux MCP_s [6]. On peut aussi avec cette méthode avoir des informations sur la dynamique moléculaire comme le temps de fragmentation, les masses des fragments [37], et la distribution angulaire des vitesses [38–40].

La photofragmentation laser a été notre choix pour étudier les molécules protonées, et le montage expérimental est adapté à cette technique. L'expérience est constituée de quatre parties principales : la production des molécules protonées, la sélection en masse de ces molécules, l'interaction avec laser et la détection des produits de l'interaction.

1.1 Schéma général

Les molécules protonées sont formées dans une décharge électrique produite après la sortie d'un jet supersonique pulsé (Figure 1-1). Le gaz est composé d'un mélange de gaz rare, d'hydrogène et de la molécule en phase gazeuse, en très faible concentration.

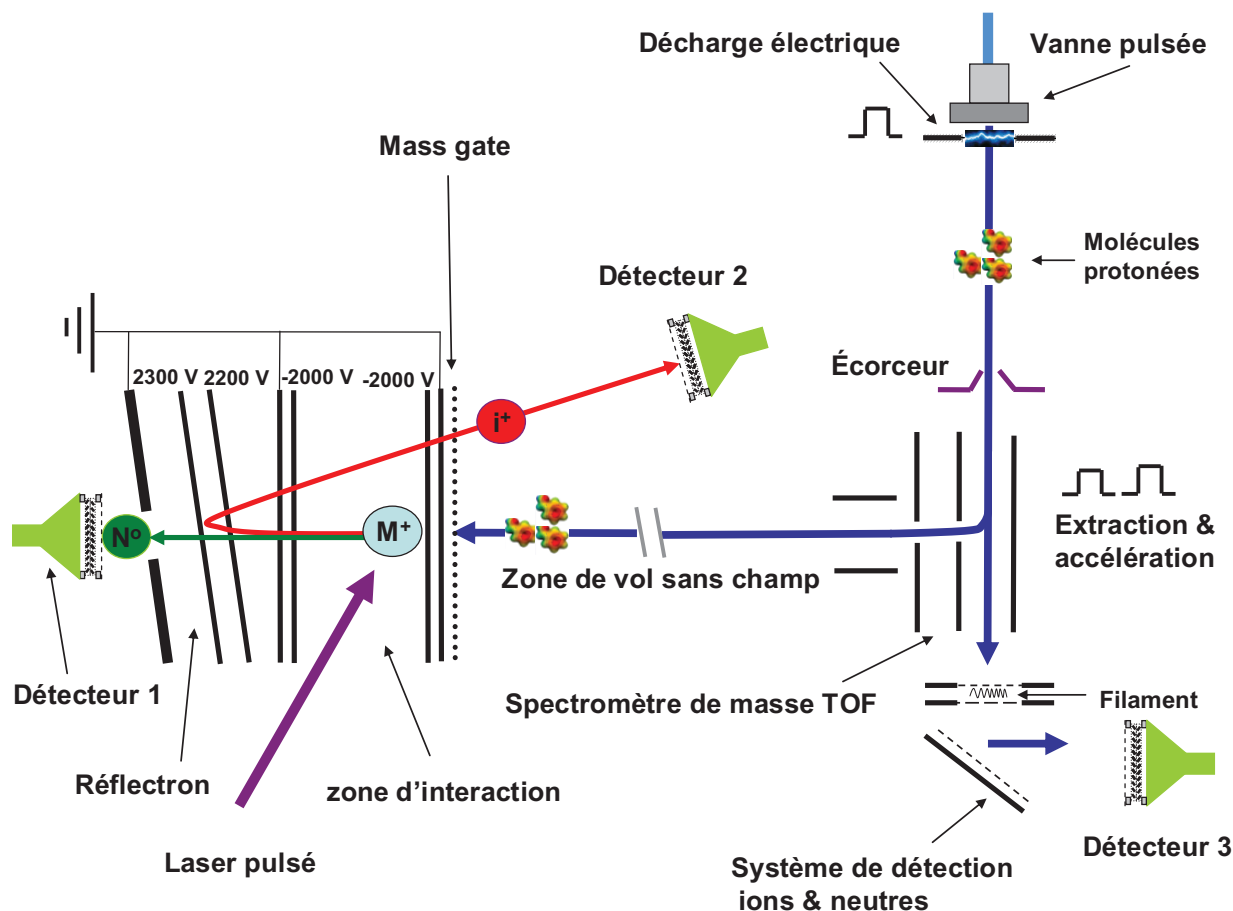


Figure 1-1: Schéma général de l'expérience, les ions sont formés dans une décharge électrique qui se situe juste après une vanne pulsée. On sélectionne ensuite les molécules en fonction de leur masse et de leur charge, un laser focalisé dans une zone d'interaction pour fragmenter les molécules, des détecteurs MCP (Micro channel plate) permettent de détecter les fragments neutres et ioniques résultant de l'interaction avec le laser.

Les molécules protonées formées dans une première chambre à vide ($P \approx 10^{-5}$ mbar), passent dans une deuxième chambre à vide ($P \approx 10^{-6}$ mbar), à travers un écorceur (Beam dynamics [41]) de diamètre 1 mm. Cet écorceur permet de sélectionner la partie centrale du faisceau moléculaire, d'isoler la deuxième chambre de la première, ce qui permet d'obtenir la pression basse dans la deuxième chambre, pour éviter les arcs électriques entre électrodes accélératrices du spectromètre de masse.

Un spectromètre de masse à temps de vol de type Wiley-McLaren [42], orienté dans une direction perpendiculaire à la direction d'incidence des molécules est installé dans la deuxième chambre. La zone de temps de vol sans champ a une longueur de 157 cm à partir de la zone d'accélération (paragraphe 1.3). La résolution en masse est de l'ordre $\frac{m}{\Delta m_{50\%}} \approx 460$, cette résolution est suffisante pour

séparer les molécules protonées des radicaux cations formées dans la décharge (Remarque : La molécule la plus lourde que nous avons étudiée est le tétracène protoné, $M = 229.3$ uma).

Les molécules protonées croisent le faisceau laser dans une zone d'interaction qui est situé à 10 cm du détecteur numéro 1 (Figure 1-1). La molécule se fragmente suite à l'absorption d'un ou plusieurs

photons laser donnant des fragments neutres et un ion positif. Ce dernier sera réfléchi par un réflectron puis reçu sur le détecteur 2. Le fragment neutre continue sa trajectoire sans être déviée par le champ électrique et est collecté sur le détecteur 1.

On a choisi de détecter les fragments neutres, parce que ces fragments sont faciles à isoler du bruit venant de la décharge. En effet les fragments chargés produits dans la source sont en beaucoup plus grande quantité que ceux produits par l'interaction avec le laser. Le spectre d'absorption est obtenu en mesurant le signal des fragments neutres en fonction de la longueur d'onde laser.

On a utilisé deux types de laser ; un laser OPO visible (Optical parametric oscillator), et un laser à colorant TDL (Tunable Dye Laser). Le laser est focalisé grâce à une lentille de distance focale $F = 500$ mm, la dimension de la tache laser au point focal est de l'ordre de 1 mm^2 .

Il faut mentionner que la fragmentation des molécules protonées peut aussi être produite par collision durant la propagation des molécules dans la zone de vol libre. La zone d'interaction est donc portée à un potentiel qui permet d'accélérer les molécules protonées. Les fragments neutres produits dans cette région sont donc plus rapides que ceux produits par les collisions en dehors de cette région. Cette technique permet de séparer le signal produit par l'interaction avec le laser du signal indésirable produit par les collisions (Figure 1-2) (paragraphe 1.4.2). On va voir dans le paragraphe 1.4.2 qu'une configuration spéciale du champ électrique dans cette zone permet de mesurer le temps de fragmentation

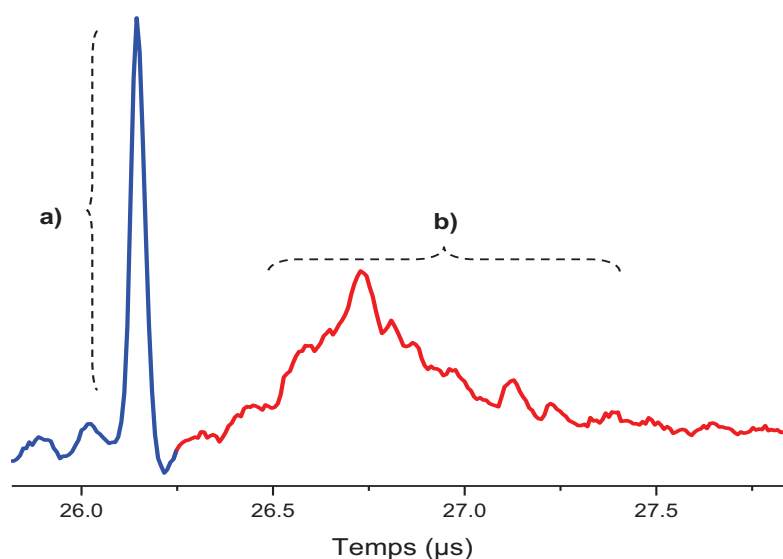


Figure 1-2 : Signal des fragments neutres sur le détecteur 1. a) les fragments produits par le laser, b) les fragments produits par les collisions dans le temps de vol.

Un système de détection placé en dessous du spectromètre de masse permet de caractériser le jet. Il a deux modes de fonctionnement : la détection des ions (ions produits par la décharge) et la détection des atomes et molécules neutres (issues de la vanne pulsée). Dans le chapitre II on verra comment on peut étudier la corrélation entre la forme du pulse du jet et la température des molécules.

Il est peut être utile de connaître la masse des fragments, pour cela on utilise le réflectron comme un spectromètre de masse pour détecter la masse des fragments positifs. Comme la quantité de

fragments produits par le laser est dérisoire devant celle des ions du faisceau incident, leur signal sur le détecteur 2 sera très faible. On a installé une « porte de masse » (masse gate) juste devant la zone d'interaction avec le laser. Le rôle principal de cette porte est d'éliminer les ions qui ont la masse des ions fragments produits par la décharge (une étude plus détaillée est présentée au paragraphe 1.6.1).

La figure 1-3 donne une idée de la taille réelle de l'expérience. Sur cette figure sont indiquées par des flèches les trajectoires des molécules protonées (en gris), des fragments neutres (en vert), et des fragments ioniques (en rouge). Le faisceau laser est en bleu.

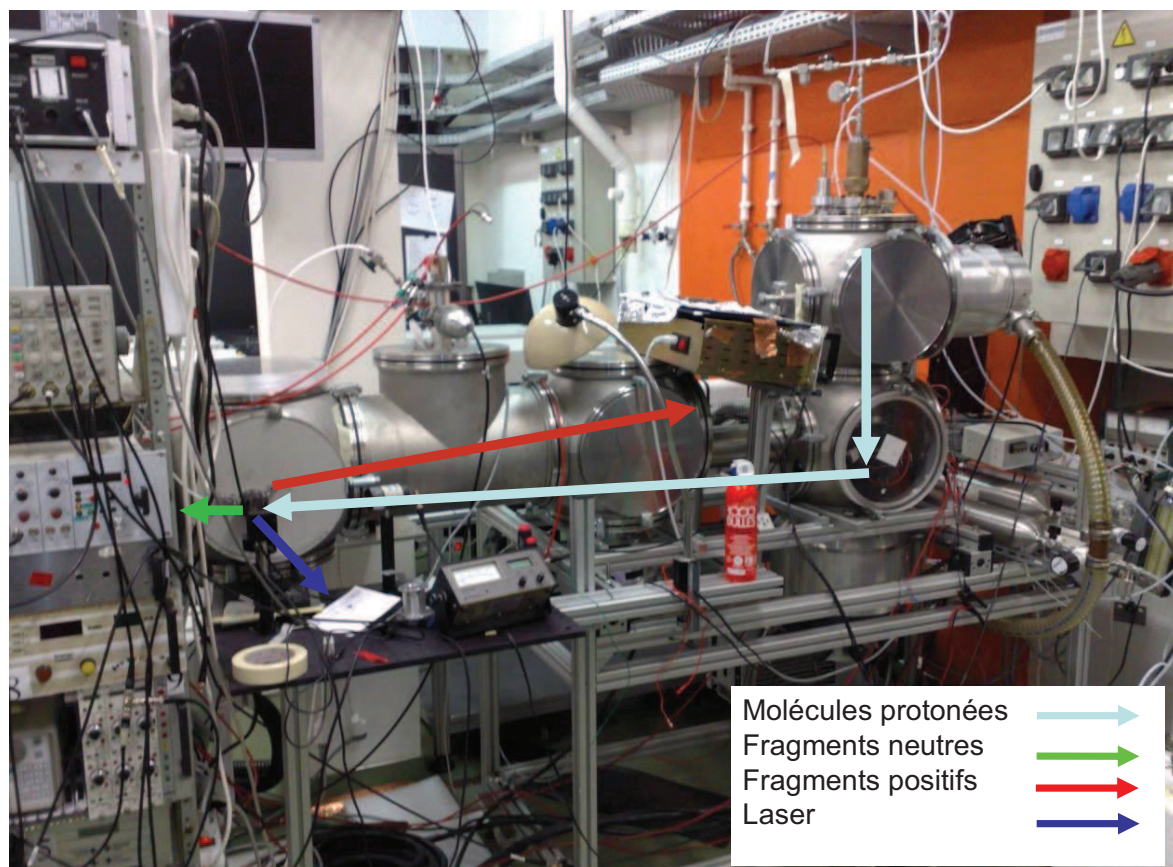


Figure 1-3 : photo de l'expérience.

1.2 Formation des molécules protonées

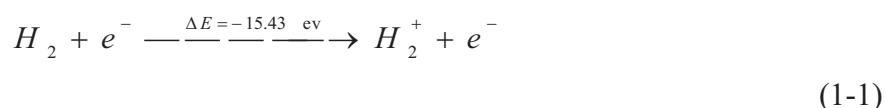
On a souvent produit la décharge électrique dans un mélange d'hélium et d'hydrogène avec la molécule à étudier. Cette décharge dans le mélange produit un plasma qui contient des espèces capables de céder un proton à la molécule. Dans ce plasma il est aussi possible d'ioniser la molécule par des collisions avec des électrons énergétiques, cet ion pourrait capturer un atome d'hydrogène pour former une molécule protonée. Cette technique expérimentale a déjà été utilisée pour former des espèces protonées en phase gazeuse [19], [29]. Elle a été aussi utilisée pour produire d'autres espèces exotiques (Si-Ar, XeCl) [43], [44].

1.2.1 Les mécanismes de protonation des molécules

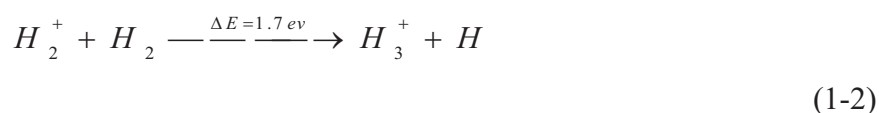
Dans le plasma des électrons énergétiques peuvent créer des ions H_2^+ , He^+ ou M^+ , et/ou fragmenter les molécules. L'interaction entre certaines de ces espèces peut conduire à la protonation des molécules par plusieurs chemins réactionnels.

Une des ces voies réactionnelles a été proposée par Dopffer [33] dans une expérience où il utilise un canon à électrons avec le jet pour produire des molécules protonées [45][46][47] :

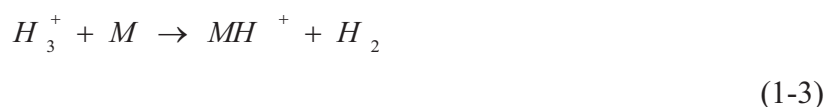
Des électrons énergétiques ionisent l'hydrogène ($E_i > 15.43$ eV), pour obtenir H_2^+ ;



L'ion H_2^+ créé réagit avec les molécules d'hydrogène pour former H_3^+ , cette réaction est exothermique, elle libère une énergie de 1.7 eV. La constante de réaction de cette réaction est $k_L = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [48].



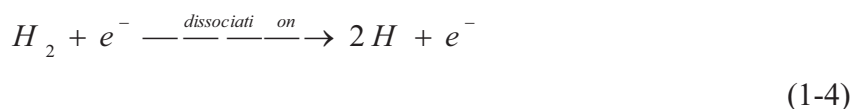
L'affinité protonique de H_3^+ égale à (4,4 eV), est inférieure à celle de presque tous les atomes et molécules (à l'exception notable de He, N_2 , et O_2) [49], [50] : H_3^+ agit comme un donneur universel de proton : c'est une molécule de forte acidité. La collision avec H_3^+ conduit à la protonation de la molécule.



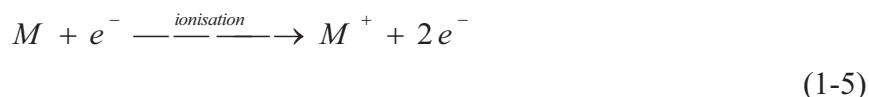
La protonation est une réaction exothermique, l'énergie libérée dépend de l'affinité protonique de la molécule qui réagit avec H_3^+ . Par exemple, lors de la formation de naphthalène protoné d'affinité protonique 8.3 eV [27], l'énergie en excès est de 3.9 eV ($8.3-4.4 \approx 3.9$ eV). Cette énergie sera transférée en partie dans les modes vibrationnels des molécules protonées.

Une autre voie réactionnelle a été proposée par Le Page *et al.* [51], [52]. Les radicaux cations formés dans le plasma sont très réactifs. Leur recombinaison avec les atomes d'hydrogènes créés par la décharge en dissociant la molécule d'hydrogène permet aussi de former les molécules protonées. Les équations (1-4), (1-5) et (1-6) résument ce processus :

Dissociation de la molécule d'hydrogène :



Création des radicaux cations :



Protonation de la molécule :



Cette réaction est très exothermique due à l'affinité protonique de la molécule. Elle est de 8.3eV pour le naphtalène et une telle énergie doit être dissipée très rapidement pour former une molécule stable, ce qui rend ce mécanisme sans doute peu probable.

1.2.2 Une décharge électrique couplée avec un jet supersonique

La température du plasma peut atteindre des valeurs très élevées (quelques milliers de kelvin). On a vu aussi que le processus de protonation est aussi une source de réchauffement pour les molécules. Les niveaux vibrationnels et rotationnels élevés sont fortement peuplés ce qui provoque une congestion spectrale et est difficilement compatible avec des études de spectroscopie. Il en résulte qu'un système de refroidissement des molécules est indispensable. En provoquant la décharge au début d'un jet supersonique (Figure 1-4), on peut dissiper l'énergie stockée dans la molécule et abaisser la température des molécules par collisions avec les atomes du gaz porteur (voir chapitre II ou la référence [53]).

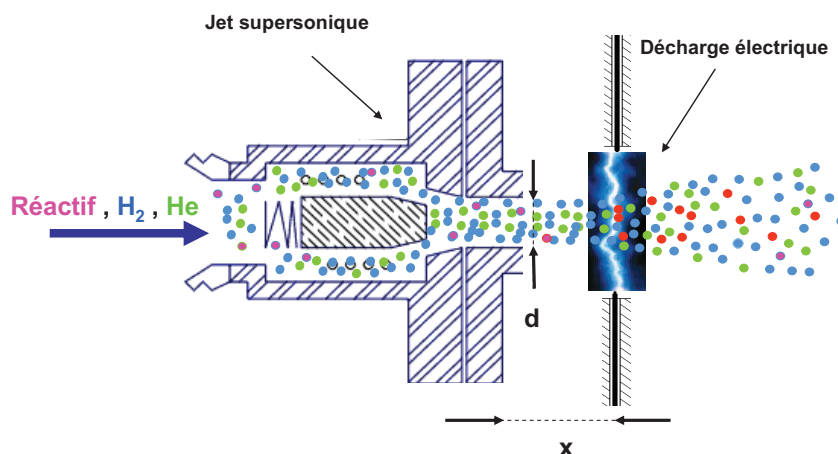


Figure 1-4 : décharge électrique couplée à un jet supersonique. d est le diamètre de buse, x est la distance entre la buse du jet et la décharge.

La tuyère pulsée utilisée pour générer le jet supersonique est une « General Valve (série 9) » d'un diamètre de 200 µm. La pression en amont du jet est de 4 bars, elle permet d'avoir beaucoup de collisions dans la zone de détente du gaz. La molécule (mise en phase gazeuse) représente 0.25 % du gaz porteur constitué d'un mélange constitué de ≈ 50 % d'hydrogène et de ≈ 50 % d'hélium. Le

pourcentage élevé d'hydrogène facilite la décharge, parce que le potentiel d'ionisation (15.37eV) de H_2 est beaucoup plus bas que celui de l'hélium (24.59 eV) [54]. Ceci permet aussi d'augmenter le nombre de molécules protonées par rapport aux radicaux cations, parce que, comme on l'a vu, l'hydrogène joue un rôle moteur dans le processus de protonation [33].

Deux qualités de la décharge doivent être soulignées, d'abord la stabilité de la décharge, qui doit être capable de produire un même nombre de molécules protonées à chaque « claquage » et cela sur une longue durée d'expérimentation. L'autre facteur important est la nécessité de maintenir une faible température des molécules. Pour cela, il faut injecter un minimum d'énergie lors de l'initialisation de la décharge.

Conception de la décharge :

On a choisi de provoquer la décharge électrique entre deux aiguilles pointues, un choix qui vient après plusieurs essais de différentes formes d'électrodes. Il permet de localiser la décharge entre les pointes des aiguilles, leur diamètre est de 0.9 mm et leur longueur de 20 mm de (Figure 1-5 b), la première est branchée à une source haute tension (variable entre 0 et -7.7 KV) et l'autre à la masse.

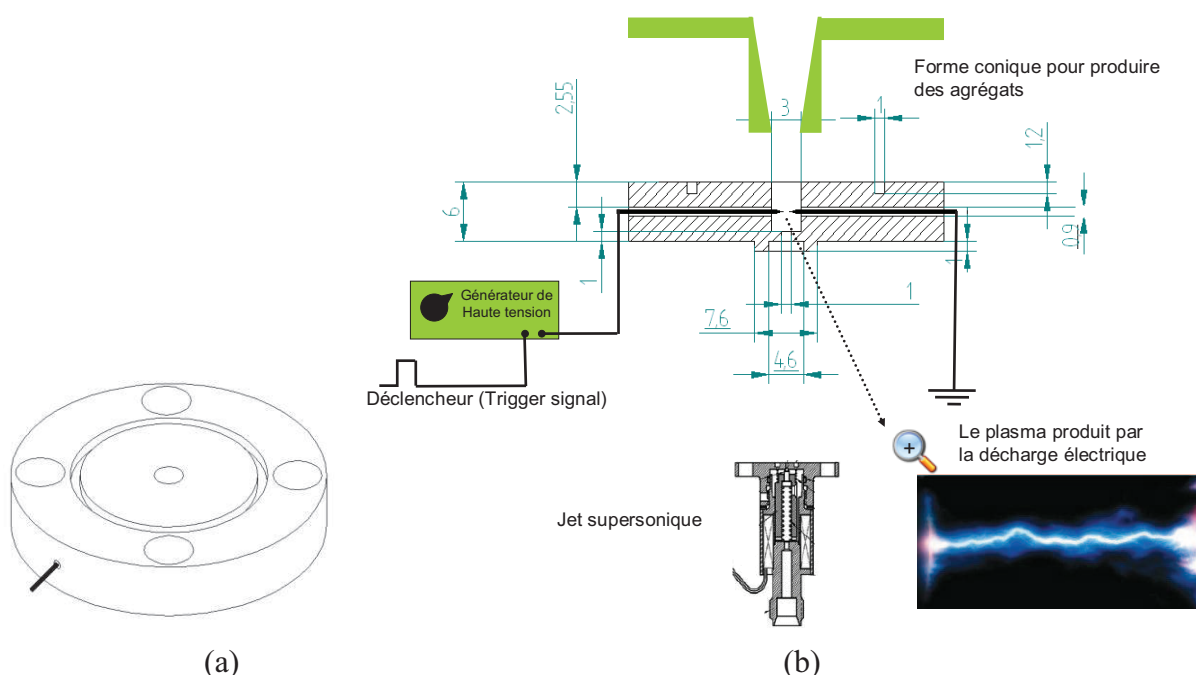


Figure 1-5 : Source d'ions à décharge. a) vue globale, b) coupe : les dimensions sont en mm.

Les aiguilles sont portées par une pièce isolante de forme cylindrique (Figure 1-5 a), d'épaisseur 6 mm et de diamètre 32 mm, montée sur la tête de la vanne du jet supersonique. Au milieu de cette pièce un trou de 5 mm de diamètre permet aux molécules de sortir de la région dans laquelle le jet supersonique est produit. Les deux aiguilles traversent transversalement la pièce (Figure 1-5). La pièce isolante est en Vespel, un matériau qui peut supporter un fort chauffage, qui peut atteindre une température jusque 250°. Cette température est nécessaire pour évaporer certaines molécules qui ne

possèdent à la température ambiante qu'une faible pression de vapeur. Le chauffage du jet est aussi indispensable pour éviter la condensation des molécules sur les parois et les parties mécanique de l'expérience (la vanne pulsée utilisée ne peut supporter une température supérieure à 150°).

On a choisi une distance entre les électrodes (aiguilles) de 2.5 mm, parce que on a remarqué que:

- Une distance courte entre les électrodes ($< 2.5\text{mm}$) réduit le nombre des molécules ionisées et donc, le signal des molécules protonées.
- Pour une distance relativement plus grande ($> 4\text{ mm}$) la décharge est moins localisée et même, peut s'initier entre une électrode et la buse, sans ioniser les molécules dans la détente

Nous avons remarqué qu'après une durée d'utilisation d'environ 40 heures, une couche de carbone se dépose sur les électrodes (*cette couche est soluble dans l'acétone*), la décharge électrique devient alors instable et un nettoyage est nécessaire.

Source d'alimentation :

On utilise une source de haute tension pulsée fabriquée au laboratoire (Figure 1-6). Une tension réglable produit des impulsions générées par un transistor IGBT (*Insulated-gate bipolar transistor, IRG4PH20K*) contrôlé par le signal de synchronisation. Un transformateur élévateur de tension produit l'impulsion désirée.

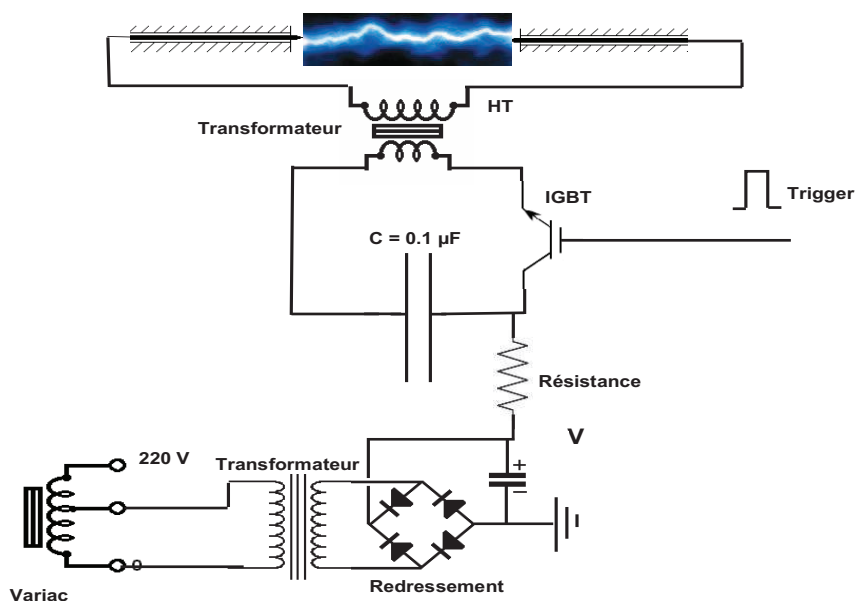


Figure 1-6: schéma du générateur de haute tension.

Dans cette configuration on peut générer des tensions comprises entre 0 et $\pm 7.7\text{ KV}$ à une fréquence de 10 HZ. La forme de la tension à la sortie de la source en fonction de temps est indiquée sur la Figure 1-7 .

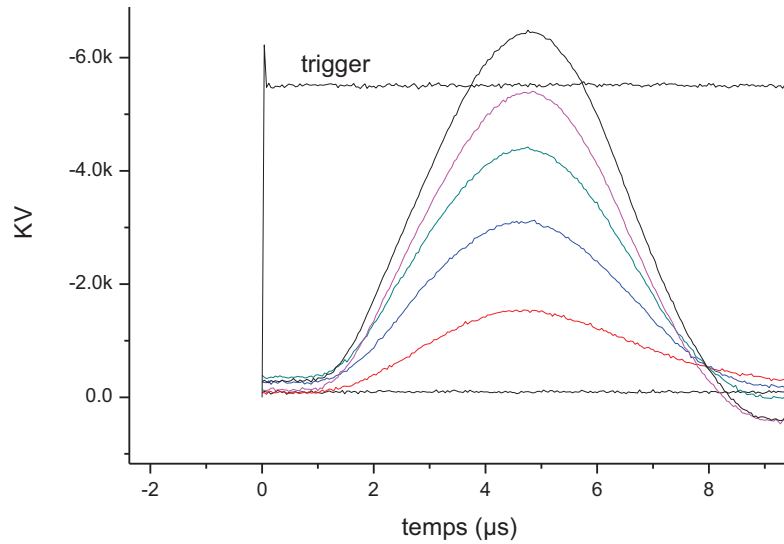


Figure 1-7 : le profil de signal de la haute tension appliquée à la décharge électrique.

Le choix d'une tension variable permet de chercher la valeur minimale pour laquelle la décharge électrique est allumée et de minimiser l'apport d'énergie aux molécules.

1.2.3 Lois de Paschen

La loi de Paschen donne le champ électrique de claquage (dit champ disruptif), correspondant à l'apparition d'un arc électrique dans un gaz. C'est une fonction non linéaire du produit de la pression p du gaz par la distance d entre les électrodes divisé par la température du gaz. Il existe toujours une tension électrique minimale V_c (la tension de claquage) pour une certaine distance entre les électrodes $d_{\text{électrodes}}$, à une pression donnée P , permettant à un courant électrique de s'établir dans le gaz : cette valeur démontrée par l'expérience est appelée le minimum de Paschen. Ce minimum s'explique de la manière suivante ;

Pour les hautes pressions le libre parcours moyen des électrons est trop faible pour qu'ils accélèrent suffisamment entre deux collisions avec les atomes de gaz, par contre pour une pression très faible il n'y a plus assez d'atomes sur le chemin des électrons pour déclencher, par collisions avec ceux-ci, l'effet d'avalanche qui transforme le gaz en plasma.

La tension de claquage V_c est donnée par la relation suivante [55]:

$$V_c = \frac{\sigma V_i}{KT} \cdot \frac{Pd_{\text{électrodes}}}{\ln(pd) + c} \quad (1-7)$$

Avec

$$c = \ln\left(\frac{\sigma}{KT}\right) - \ln\left[\frac{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)}{\ln(2)}\right]$$

(1-8)

Où :

p : la pression du gaz

d_{électrodes} : distance entre les électrodes.

V_i : potentiel d'ionisation des molécules constituant le gaz.

σ : section efficace de collision électronique.

γ: probabilité d'extraction d'un électron secondaire de la cathode.

K : constante de Boltzmann.

T : température de l'expérience.

Il est utile du point de vue expérimental d'avoir une idée sur la tension minimale appliquée pour déclencher le claquage électrique et éviter des tensions élevées, sources de réchauffement indésirable des molécules. En générale la courbe qui décrit cette tension donne la valeur de V_c (courbe de Paschen) en fonction de (P×d_{électrodes}) ou P en torr et d_{électrodes} en cm⁻¹. Comme la pression et la température varient brutalement dans l'expansion du jet (chapitre II), on a intérêt à présenter la tension en fonction de N×d_{électrodes} où N est la densité de gaz (nombre des atomes par unité de volume). Sur la figure (Figure 1-8) la courbe de Paschen est présentée pour l'hélium et l'hydrogène (V_c en fonction de N×d_{électrodes}).

Dans la détente, la densité de gaz porteur N décroît en fonction de la distance réduite R où R = x/d ; d est le diamètre de la buse de jet, x est la distance entre la buse du jet et la décharge (Figure 1-4). La variation de N×d_{électrodes} en fonction de R est présentée par la courbe rouge dans la Figure 1-8.

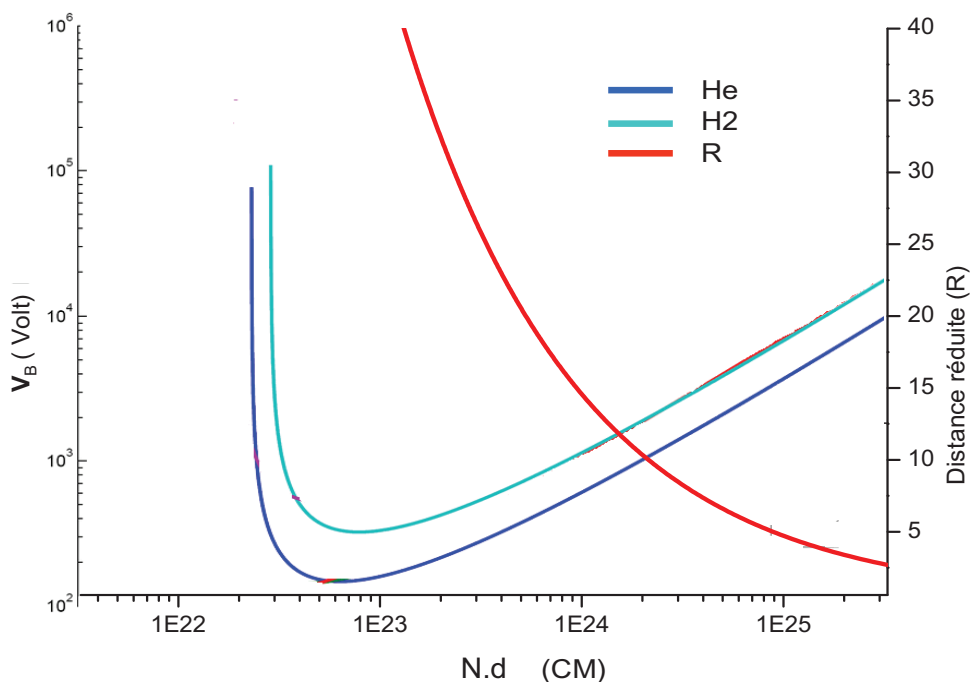


Figure 1-8 : Loi de Paschen pour l'hélium et l'hydrogène en fonction du produit $N.d$, où N est le nombre d'atomes par unité de volume et d la distance entre les électrodes. On présente aussi la valeur de R en fonction de $N.d$.

A partir des courbes présentées dans la Figure 1-8 on peut distinguer trois régions de déclenchement de la décharge:

a) pour les petites valeurs de R , $0 \leq R \leq 7$, la valeur de V_c est élevée, approximativement $4KV \leq V_c \leq 10KV$. Cette forte tension conduit à un réchauffement important du plasma et donc des molécules, bien que dans cette région les molécules protonées formées subissent un nombre élevé de collisions qui permettent de dissiper leur énergie interne (énergie venant de la décharge et de la protonation).

b) Si on s'éloigne de la buse, ($20 \leq R$), V_c baisse, mais les molécules produites à cette grande distance R ne subissent pas assez des collisions pour se refroidir et se débarrasser de l'énergie venant de la protonation.

c) Il existe une région intermédiaire, $7 \leq R \leq 20$ dans laquelle V_c est compris entre $0.8 KV \leq V_c \leq 4 KV$. Dans cette région, on doit trouver un compromis entre la tension de claquage accessible avec notre haute tension et la formation d'un nombre suffisant de collisions pour obtenir des molécules froides.

1.2.4 Signal des molécules protonées en fonction de la concentration de l'hydrogène dans le mélange gazeux

Comme on l'a vu, l'hydrogène joue un rôle principal dans le processus de protonation. On a donc fait une étude pour connaître l'influence de la concentration d'hydrogène sur la proportion de molécules protonées produites par rapport à celle de radicaux cations.

Pour cette étude on a utilisé la molécule de benzène pour former le benzène protoné. On a trouvé que si on utilise l'hélium seul, comme gaz porteur, sans y injecter d'hydrogène, le taux de molécules protonées devient très faible. Si on change la concentration d'hydrogène de 0 jusqu'à 50 % on peut augmenter nettement le nombre de molécules protonées par rapport à celui des radicaux cations (Figure 1-9-a). Notons (Figure 1-9-b) que le rapport benzène protoné / benzène cation augmente linéairement avec la concentration d'hydrogène.

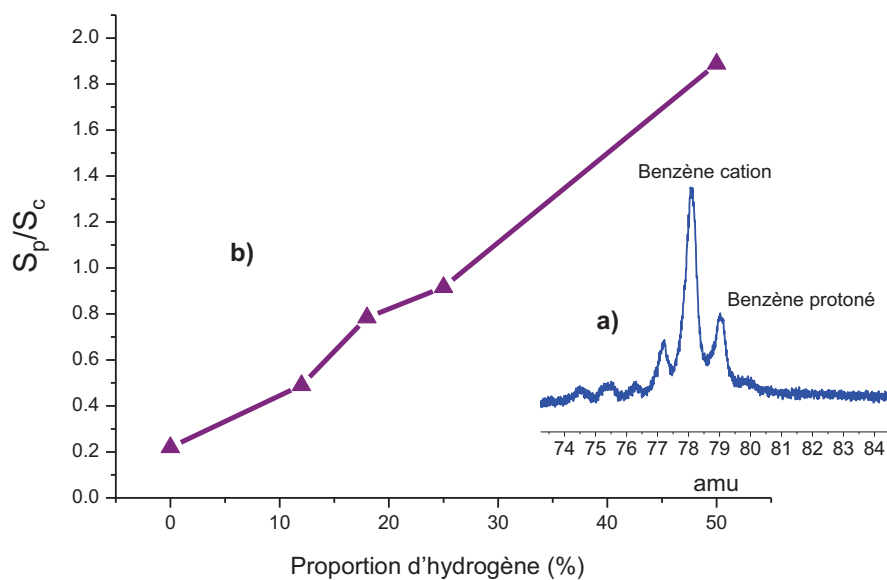


Figure 1-9 : rapport benzène protoné (S_p) / benzène cation (S_c) pour différentes concentrations d'hydrogène dans un mélange hydrogène-hélium.

1.2.5 Formation des agrégats protonés

Dans la détente on peut non seulement protoner les molécules, mais aussi produire des agrégats avec l'eau et l'ammoniac (Figure 1-10).

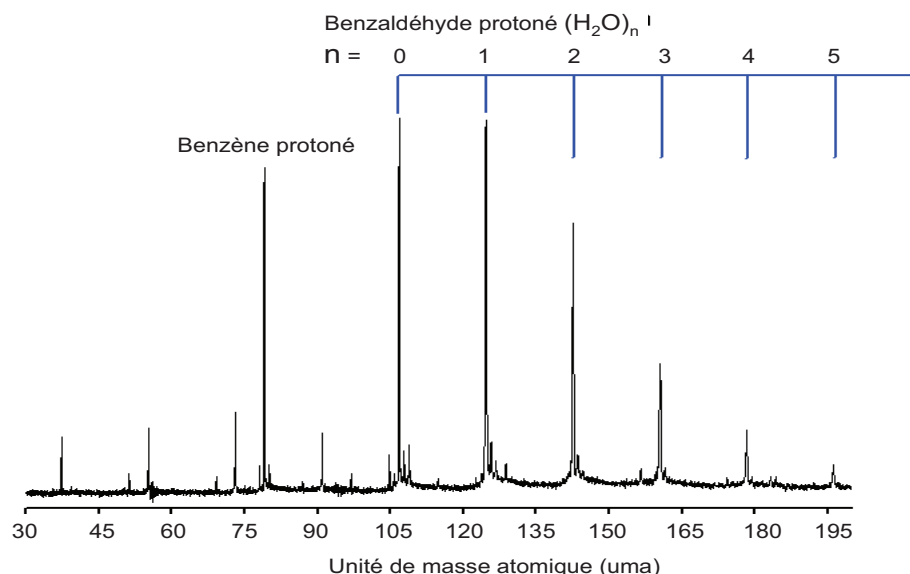


Figure 1-10 : Exemple de formation d'agrégats benzaldéhyde protoné de masse 107, avec les agrégats d'eau $n=1,2,\dots,5$.

Pour former ces agrégats il suffit d'ajouter une tuyère conique à la sortie de la décharge (Figure 1-5 (b)). Cette forme conique permet d'accroître le nombre de collisions entre molécules et ainsi de former les agrégats [14].

1.2.6 Evaporation des molécules

La pression partielle des molécules dans le gaz porteur est un paramètre important, parce qu'une trop grande quantité de molécules peut produire des effets indésirables et néfastes, comme le dépôt de couches de carbone sur les électrodes ou une mauvaise résolution en masse due à la répulsion coulombienne entre les ions. En revanche une faible concentration de molécules donne un signal trop faible et inutilisable. Après plusieurs essais, on a trouvé la concentration optimale (égale à 2.5/1000) de molécules dans le gaz porteur. Cette concentration est obtenue en chauffant ou refroidissant la molécule pour changer sa pression de vapeur. L'équation d'Antoine permet de déterminer la pression de vapeur saturante d'une molécule à une température donnée:

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T + C} \quad (1-9)$$

Où :

- P : pression de vapeur.
- A, B, C : coefficients d'Antoine.
- T : température en kelvin.

Pour une pression totale de 4 bars dans le mélange, le pourcentage 2.5/1000 d'une molécule est obtenu pour une pression de vapeur de 0.01 bar de cette molécule. L'équation (1-15) détermine la température T nécessaire.

1.3 Sélection en masse

La source ne produit pas seulement des ions protonés mais aussi bien d'autres ions comme des radicaux cations, où des fragments de l'ion protoné et des agrégats. Nous devons sélectionner l'espèce sur laquelle nous voulons travailler. Pour cela il est nécessaire de disposer d'un spectromètre de masse. Le spectromètre de masse doit avoir une résolution suffisante pour séparer deux masses différant de 1 uma (unité de masse atomique) différence de masse entre la molécule protonée et le radical cation.

Parmi les différentes méthodes de sélection de la masse de l'ion, nous avons choisi la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF = Time of flight) pour les raisons suivantes :

- i) elle est très simple à réaliser, ne nécessitant que quelques plaques, un générateur d'impulsion à haute tension et un détecteur.
- ii) elle a une résolution suffisante pour sélectionner les ions protonés des radicaux ioniques.
- iii) Le caractère pulsé du nuage d'ions est conservé.

1.3.1 Spectromètre de masse à temps de vol

La spectrométrie à temps de vol TOF-MS, selon l'acronyme anglais (Time of Flight Mass Spectrometry) est une méthode de spectrométrie de masse dans laquelle les ions sont accélérés par un champ électrique (Figure 1-11), Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même énergie cinétique $E_c = qV$, dans laquelle V est la tension appliquée pour accélérer

les ions. Les ions sortent de cette zone avec une vitesse $v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 qV}{m}}$, inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse.

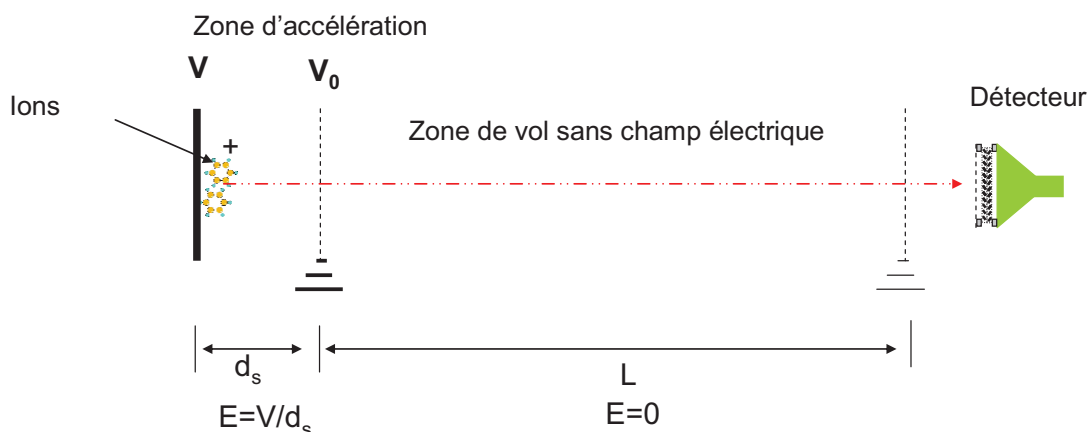


Figure 1-11: les ions sont accélérés par un champ électrique dans une zone d'accélération qui est suivie d'une zone de vol dans laquelle le champ électrique est nul.

Les ions traversent ensuite une zone de longueur L et arrivent sur le détecteur au temps t :

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (1-10)$$

La mesure de t permet de déterminer la masse de l'ion. La spectrométrie de masse par temps de vol ne nécessitant pas un balayage temporel du spectre est donc une méthode d'analyse très rapide limitée principalement par la fréquence de "hachage" ou « découpage » du faisceau (10 HZ dans notre expérience),

Notons que ce type de détection rapide permet d'évaluer l'effet de la fluctuation de la décharge sur l'ionisation et la protonation des molécules. Cette évaluation rapide du fonctionnement de la décharge est importante afin de déterminer les valeurs optimales pour obtenir une décharge stable et un refroidissement efficace.

La dimension transversale Δx du paquet d'ions se traduit sur le détecteur par un élargissement temporel ΔT dégradant la résolution en masse (Figure 1-12). On peut réduire cet élargissement en introduisant deux zones d'accélération, et en jouant sur la valeur du champ électrique dans chaque zone. Cette méthode a été développée par Wiley & McLaren [42].

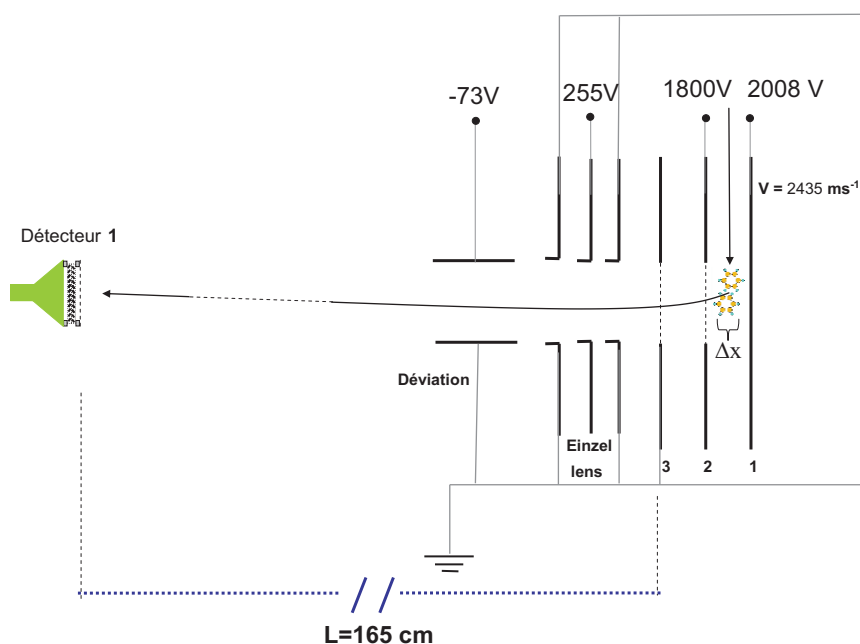


Figure 1-12 : le spectromètre de masse avec les tensions appliquées, pour les conditions de Wiley-McLaren,

Ces deux zones d'accélération ont été définies par trois plaques, distantes de 2 cm. Deux trous de 10 mm de diamètre percés au centre de la deuxième et troisième plaque sont recouverts par une grille métallique très fine, qui permet de conserver un champ électrique le plus homogène possible entre les plaques. Les tensions appliquées sur la première et la deuxième plaque sont respectivement de 2000 V et 1800 V, la troisième plaque est à la masse. Ainsi l'énergie cinétique moyenne de chaque ion est de l'ordre de 1.9 KeV.

La vitesse initiale $V = 2435 \text{ ms}^{-1}$ des molécules du jet supersonique entraîne une déviation du faisceau qui est corrigé par un champ électrique produit entre deux plaques parallèles, qui dévie les ions verticalement, et les envoie sur le détecteur. Cette zone de déviation est suivie d'une lentille électrostatique (lentille de Einzel [56]) qui permet de focaliser les ions sur le détecteur numéro 1 ou 2.

Une résolution en masse élevée est nécessaire pour les deux raisons suivantes :

- La première a été déjà mentionnée, il s'agit de séparer les molécules protonées des autres espèces formées dans la décharge électrique.
- La seconde concerne les effets dus aux dimensions transversales de la tache focale du laser (moins d'un millimètre) et du paquet d'ions (dimension longitudinal $\Delta x = 3.3 \text{ mm}$ dans le cas du naphthalène protoné). Pour optimiser l'interaction entre les ions et les photons on a l'intérêt à minimiser la largeur temporelle du paquet d'ions.

Si on prends la définition de Marshall [57], le pouvoir séparateur d'un spectromètre de masse est

donné par $R = \frac{m}{\Delta m_{50\%}}$ où $\Delta m_{50\%}$ est la largeur à mi-hauteur et m la masse de la molécule. En faisant la

calibration sur la masse de naphthalène protonée ($m = 129$ uma, $\Delta m_{50\%} = 0.28$ uma) on trouve un pouvoir séparateur $R = 460$ (Figure 1-13). Les largeurs temporelles du pic sont données sur la figure.

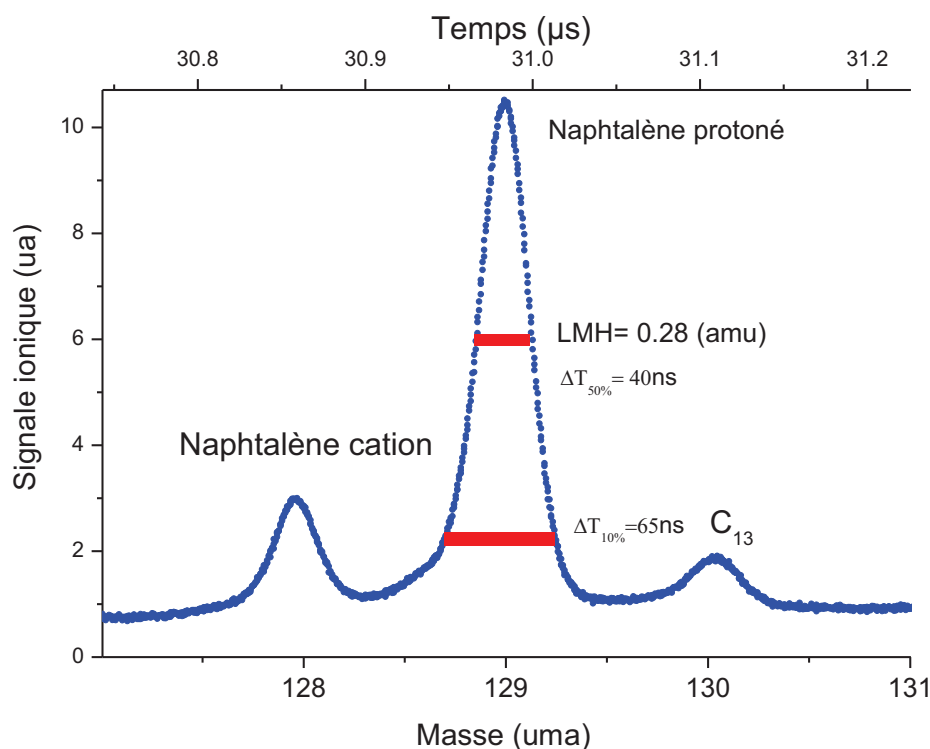


Figure 1-13 : Spectre de masse du naphthalène protoné, du naphthalène cation et du naphthalène protoné qui contient un atome C_{13} . La largeur temporelle des pics à mi-hauteur est de 0.28 uma. ($\Delta t_{10\%}$, $\Delta t_{50\%}$ sont les largeurs temporelles de la zone où l'intensité est supérieure à 10 %, 50 % de l'intensité maximale).

1.3.2 Le réflectron

Le réflectron, un système composé de trois grilles (Figure 1-14) laisse passer les fragments neutres mais réfléchit les fragments ioniques. La première grille est à la masse, la seconde à une tension de 2200V et la troisième à une tension de 2300 V. Ces deux tensions supérieures à la tension appliquée sur l'extraction du spectromètre de masse freinent les ions et les renvoient vers le détecteur 2. Ce réflectron peut aussi être utilisé comme spectromètre de masse [58], [59] pour détecter les masses des fragments chargés.

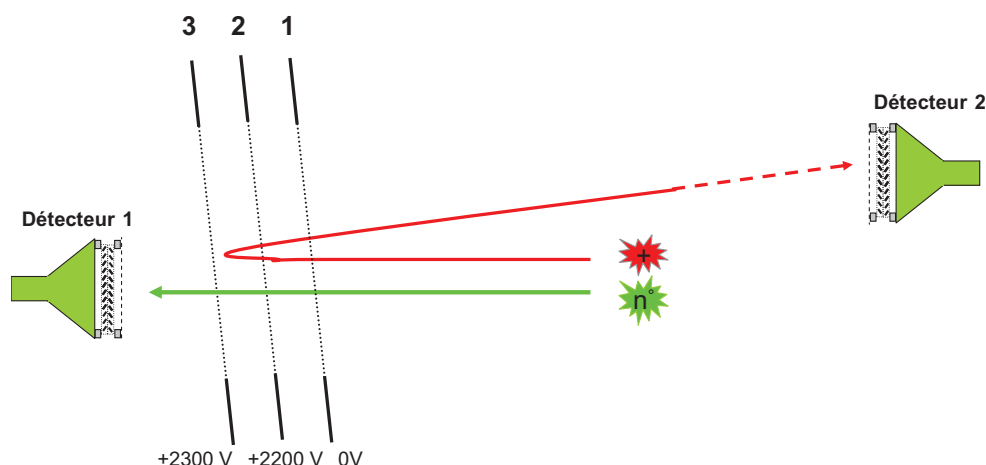


Figure 1-14 : Le réflectron envoie les fragments ioniques vers le détecteur 2

On peut espérer détecter les fragments positifs si les masses respectives des ions fragments et parents sont très différentes. Dans ce cas on peut déterminer la masse des fragments, comme dans le cas du dimère de benzène où le fragment ionique est le benzène protoné [16]. Mais si la perte en masse est faible, par exemple la perte d'un atome d'hydrogène, le fragment positif sera le radical cation de la molécule, ce signal relativement faible est masqué par les radicaux cations formés dans la décharge. Il faut alors éliminer les radicaux cations formés dans la décharge (voir « Mass gate » paragraphe 1.6.1)

1.4 Interaction laser

L'énergie du premier état excité d'une molécule aromatique protonée est très variable et dépend de la nature de la molécule étudiée. Cette transition pourrait être dans l'UV [8], [9], le visible [14], [60–64] ou dans l'infrarouge proche [65], ce qui nécessite d'utiliser des lasers accordables dans une grande gamme spectrale. Ces lasers doivent aussi être puissant pour pouvoir photofragmenter la molécule, surtout si la photofragmentation nécessite l'absorption de plusieurs photons.

1.4.1 Les lasers utilisés

On a utilisé deux types de laser, un laser OPO (optical parametric oscillator) et un laser à colorant (TDL : Tunable dye laser). Ces deux lasers ont un taux de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de l'ordre de 10 ns.

Laser OPO :

Le laser OPO est une source de lumière cohérente et monochromatique. À partir d'une onde laser de pompe de fréquence ω_p , un OPO produit deux ondes de fréquences inférieures : le signal ω_s et le

signal complémentaire à ω_c (parfois appelé *idler*). La conservation de l'énergie impose que $\omega_p = \omega_s + \omega_c$. La conversion de fréquence de la pompe vers les deux ondes est réalisée par un cristal non-linéaire.

Dans notre cas, le laser OPO (*Euroscan Instruments*) [66] est pompé par la troisième harmonique d'un laser ND-YAG (*Quantel*) [67] à 1064 nm (Figure 1-15), la puissance de pompe est de 1,25 W à une longueur d'onde de 355 nm. Le milieu non linéaire est constitué d'un cristal BBO (Beta Barium Borate) inséré dans une cavité laser.

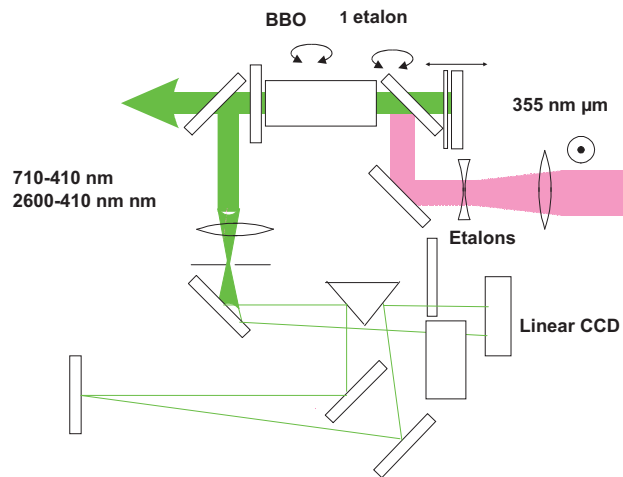


Figure 1-15: le laser OPO, schéma général.

Caractéristiques :

- a) Le laser couvre la région spectrale de 410 nm à 700 nm avec une résolution de 3 cm^{-1} .
- b) La puissance laser dépend de la longueur d'onde (Figure 1-16). Cette variation de l'intensité émise exige une normalisation du signal d'absorption.

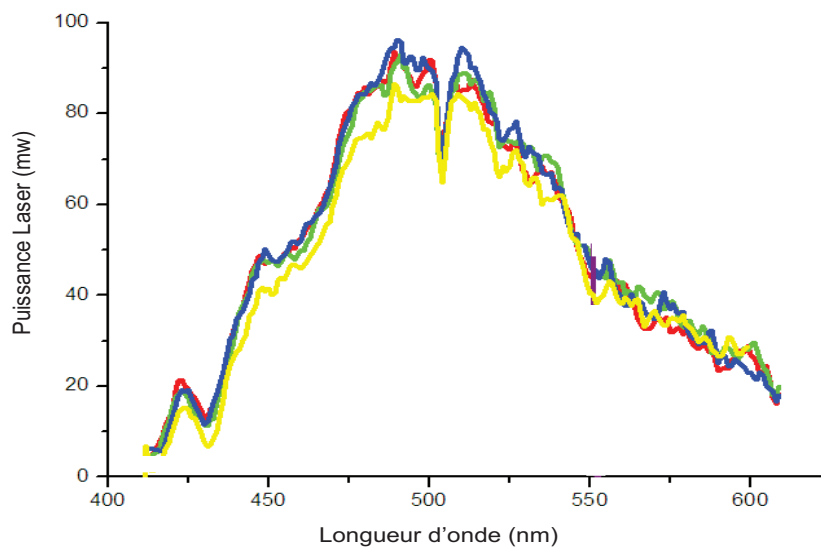


Figure 1-16 : variation de la puissance laser OPO en fonction de la longueur d'onde. Plusieurs mesures ont été effectuées dans la région spectrale de 410 à 625 nm.

- c) L'étage de génération de la deuxième harmonique SHG est équipé de deux cristaux de BBO, il peut couvrir la région spectral de 210 nm jusqu' à 400 nm
- d) Un spectromètre à réseau est intégré pour la calibration automatique de l'OPO (résolution de 2 cm^{-1}).

Laser TDL :

On a aussi utilisé un laser à colorant TDL (Quantel-TDL 90) qui permet d'obtenir une puissance plus élevée (30 mW - 400 mW). Le milieu d'émission du laser est un colorant organique en solution liquide enfermé dans une cuvette de verre. Le pompage est réalisé par un laser ND-YAG pulsé et doublé en fréquence ($\omega_2 = 532 \text{ nm}$). Les fréquences émises sont sélectionnées grâce à une cavité composée d'un réseau et d'un miroir (Figure 1-17). La gamme spectrale est essentiellement déterminée par le choix du colorant.

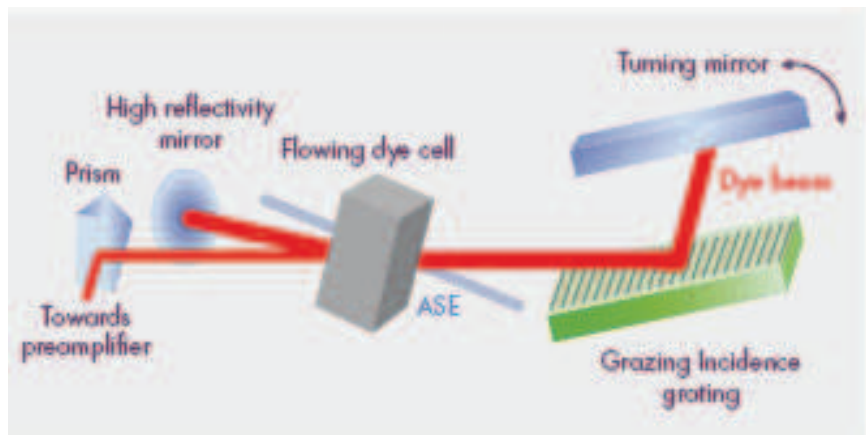


Figure 1-17 : oscillateur de laser à colorant TDL, un miroir est face à un réseau holographique à incidence rasante ce qui permet de sélectionner la longueur d'onde oscillant dans la cavité.

L'accordabilité en longueurs d'onde est obtenue par la rotation motorisée du miroir face au réseau holographique à incidence rasante. L'utilisation d'un réseau 2400 traits/mm permet d'atteindre la gamme 380-750nm, configuration particulièrement adaptée à la génération d'Ultra-Violet (200 - 420nm). Un réseau 1800 traits/mm couvre la gamme 500 - 900 nm et permet d'accéder aux longueurs d'onde Infrarouge 1200 - 4500 nm par soustraction de fréquences. Chaque colorant utilisé couvre une plage d'environ 40 nm autour de la longueur d'onde fondamentale. Tous les composants mécaniques et optiques de l'oscillateur sont régulés en température; cela assure une excellente stabilité spectrale à long terme du système ($0,05 \text{ cm}^{-1} / 5^\circ\text{C} / \text{heure}$).

Le laser est complété par une combinaison de cristaux non linéaires permettant de doubler la longueur d'onde laser et de mélanger la longueur d'onde fondamentale du ND-YAG (1064nm) avec celle du colorant. Ce laser permet de couvrir une région spectral de 200 nm jusqu'à 750 nm avec une résolution qui peut atteindre 0.01 cm^{-1} (pour plus de détails on consultera la référence [67]).

1.4.2 La zone d'interaction avec le laser

Les ions quittent la région d'accélération avec une énergie cinétique d'environ 1.9 KeV. Les collisions avec le gaz résiduel dans la chambre 2 (la pression est de 10^{-6} mbar) produisent des fragments qui se propagent quasiment à la vitesse de la molécule mère. Ces ions interagissent avec l'impulsion laser qui produit la fragmentation. Les fragments produits par photons et par collisions arrivent au même temps sur le détecteur. Il est donc nécessaire de séparer ces deux types de fragments qui n'ont pas la même origine physique. La zone "dite" d'interaction (Figure 1-1) permet la séparation de ces fragments.

Conception

Le principe consiste à appliquer un champ électrique qui accélère les ions par rapport aux fragments neutres avant l'interaction avec le laser. Après l'interaction les fragments produits par le laser auront une vitesse plus élevée que ceux produits par collisions. Cette zone est limitée par quatre plaques, au centre desquelles une grille métallique permet aux ions de passer, tout en conservant un champ électrique homogène. Les plaques d'entrée et de sortie sont à la masse, pour éliminer les perturbations créées par le champ électrique. Une tension négative de -1700 V est appliquée aux deux plaques internes (Figure 1-18 b).

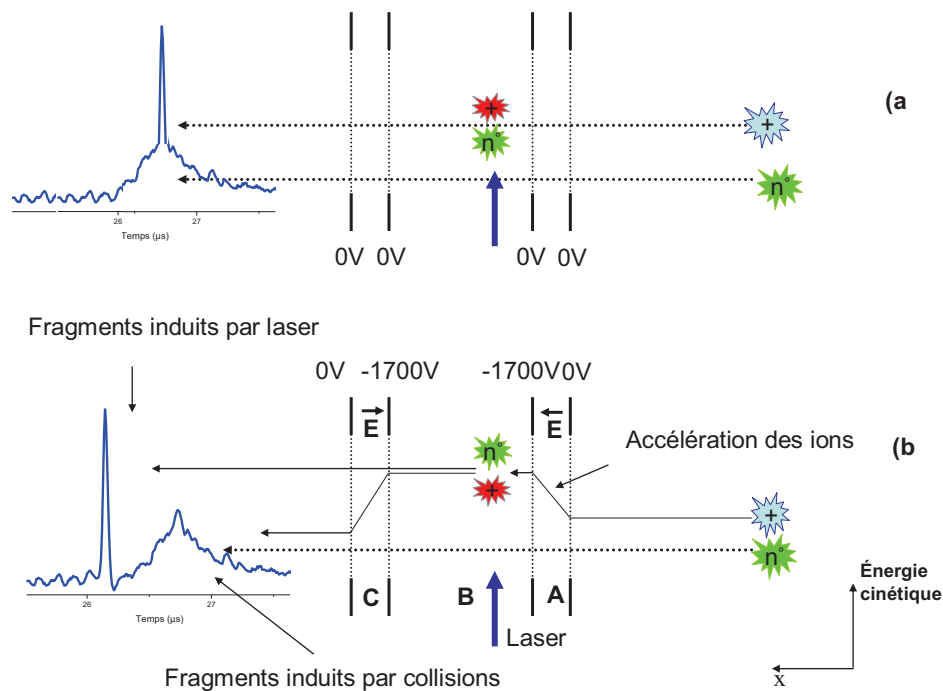


Figure 1-18 : (a) toutes les plaques sont à la masse, (b) la zone d'interaction entre A et C permet de séparer les fragments neutres produits par collision de ceux produits par l'interaction laser.

On utilise deux techniques d'acquisition de données:

- **Mode off :** Si on n'applique aucune tension sur toutes les plaques, les fragments neutres produits par laser arrivent en même temps que ceux produits par collisions (Figure 1-18 a).

- **Mode on** : on applique une tension négative de -1700 V aux 2 plaques centrales (Figure 1-18 b). On distingue alors trois zones :
 - Zone A : les ions moléculaires positifs sont accélérés par rapport aux fragments neutres produits par collision. A la sortie de cette zone les ions possèdent une énergie cinétique de 3.6 KeV.
 - Zone B : le champ électrique est nul, l'interaction avec le laser produit des fragments neutres rapides.
 - Zone C : le champ électrique est orienté en sens opposé à la direction de la propagation des ions, les ions sont ralentis mais pas les fragments neutres.

En résumé, les ions et les fragments neutres précédemment produits par collision et qui ont traversés cette zone ne voient pas de changement dans leur énergie cinétique. En revanche, les fragments neutres produits par laser à l'intérieur de cette zone sortent avec une vitesse plus grande et arrivent au détecteur avant les fragments produits par collisions. Cette technique permet de bien identifier le pic dû à l'absorption laser qui apparaît bien séparé du bruit dû aux collisions. Ce dernier signal est proportionnel au nombre d'ions parents et permet de normaliser le signal dû au laser des fluctuations en population des ions parents.

1.5 La détection :

1.5.1 Détecteurs MCP

La détection des ions et des neutres est effectuée par des galettes de microcanaux (MCP *microchannel plate en anglais*). Ce sont des dispositifs amplificateur de charge électrique de fonctionnement similaire à celui du photomultiplicateur. La galette contient un réseau de microcanaux, petits tubes la traversant de part en part et recouverts d'un dépôt métallique. La galette est polarisée (Figure 1-19).

Lorsqu'une charge entre dans un canal et percute sa paroi, elle provoque l'émission de plusieurs électrons qui sont accélérés par la tension de polarisation. Les électrons émis vont à leur tour frapper la paroi et provoquer l'émission d'autres électrons; il y a donc amplification en cascade, qui donne un signal détecté par l'oscilloscope.

Chaque détecteur est constitué de deux galettes de 28 mm de diamètre. L'ensemble est polarisé à une tension de 1800 V, suivant le montage de la Figure 1-19. La résolution temporelle de ces galettes est de l'ordre de 10 ns.

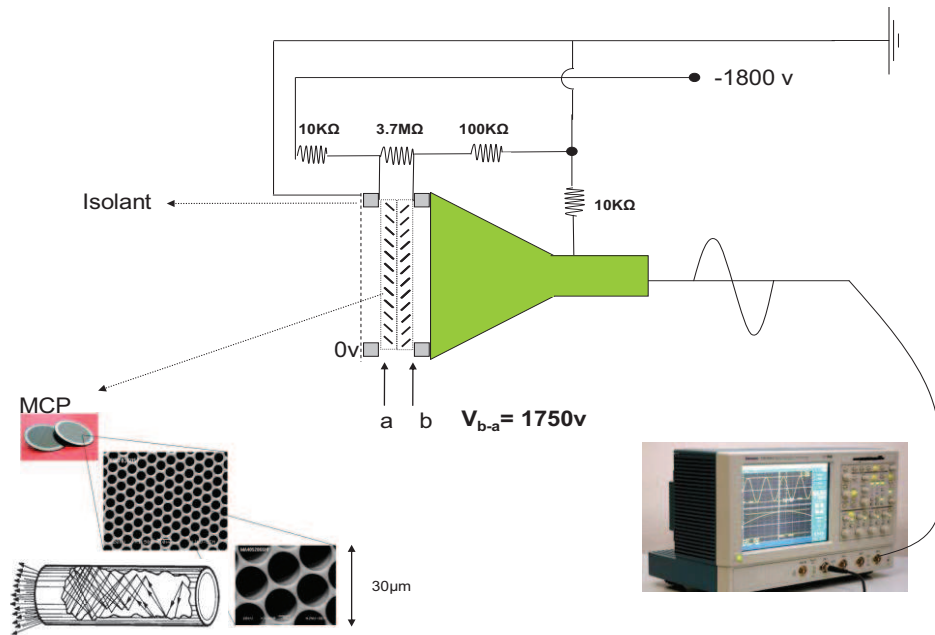


Figure 1-19 : l'installation des galettes de microcanaux.

Les particules détectées peuvent être des ions ou des électrons. Notons qu'on peut aussi détecter des particules neutres, à condition que ces particules soient assez énergétiques pour éjecter des électrons lors de la collision avec la galette et produire l'effet de cascade dans le détecteur. Le signal correspondant à la « gerbe d'électrons » sortant de la galette est numérisé par un oscilloscope (Tektronix 200 MHz, résolution temporelle 5 ns).

1.5.2 Le paquet d'ions

Le pic en rouge de Figure 1-20 correspond à la somme moyennée de signaux correspondant à la détection d'un ion unique obtenue après une longue durée d'accumulation. Il est de forme gaussien de hauteur 6 mV et de largeur temporelle à mi-hauteur de 2.5 ns. Il a été obtenu pour une tension de polarisation du détecteur MCP égale à 2000 V (on verra plus tard que la sensibilité de la détection est proportionnelle à la tension appliquée au détecteur). La forme du signal correspondant à la détection d'un paquet d'ions est aussi gaussienne de hauteur 60 mV et de largeur temporelle à mi-hauteur de 20 ns, et ceci pour une même tension de polarisation sur le détecteur (Figure 1-20, courbe bleue).

On considère que le signal de détection est proportionnel au nombre d'ions détectés. En effet la taille du détecteur est assez grande pour considérer que deux ions n'ont qu'une probabilité infime de tomber sur le même microcanal du détecteur. Le nombre total d'ions par paquet ionique est donc donné par le rapport des superficies sous la courbe bleue et sous la courbe rouge. On trouve que ce nombre est de l'ordre 60 ± 10 ions par paquet.

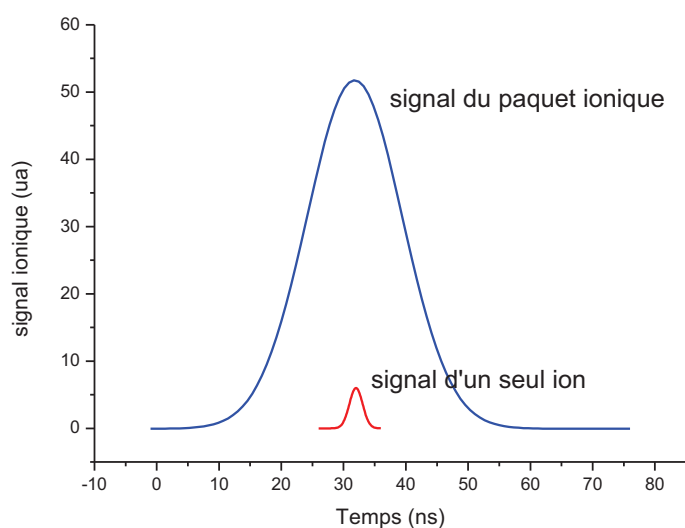


Figure 1-20 : Signal donné par le paquet d'ions comparé au signal donné par un seul ion. On estime à 60 ± 10 le nombre d'ions dans le paquet.

1.5.3 Mesure du temps de fragmentation

Entre le moment où a lieu l'absorption du photon et celui de la fragmentation, il peut se passer un temps non négligeable dont la mesure peut apporter des informations intéressantes sur la dynamique de fragmentation de la molécule. On peut mesurer ce temps dans certaines limites grâce à la zone de polarisation. Pour cela, on utilise la configuration indiquée sur la Figure 1-21 dans laquelle on conserve le champ électrique dans la zone A, et on polarise la zone B par un champ électrique opposé à la direction de propagation des ions. Le champ en zone C est nul.

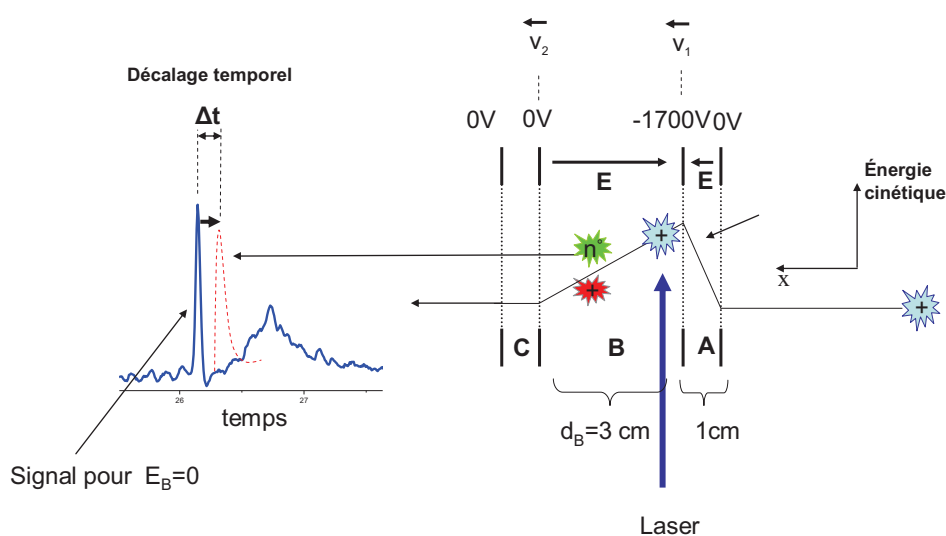


Figure 1-21 : Configuration utilisée pour mesurer le temps de fragmentation des molécules.

La molécule est accélérée dans la zone A puis entre dans la zone B où elle absorbe un photon et se fragmente après un temps T_f . L'existence du champ électrique dans la zone B ralentit la molécule jusqu'à une vitesse V_f qui est celle de la molécule au moment de la fragmentation, cette vitesse sera aussi celle du fragment neutre. Ceci produit un décalage temporel Δt du signal par rapport à celui produit lorsque le champ électrique est nul dans la zone B ($E_B=0$) (Figure 1-21). On peut calculer ce décalage temporel en fonction du temps de fragmentation (les détails de calcul sont donnés en Appendice 1). On obtient ;

$$\Delta t = t_f + \frac{X + \frac{1}{2} A t_f^2 - B t_f}{B - A t_f} - \frac{X}{B} \quad (1-11)$$

où :

- $A = \frac{qV}{d_B m}$: est l'accélération subie par la molécule de charge q et de masse m dans la zone B.
- $B = \sqrt{\frac{2q}{m}(V_{ext} + V)}$: est la vitesse de la molécule mère à la sortie de la zone A.

avec :

- m : masse de la molécule.
- q : charge de la molécule.
- t_f : temps de fragmentation.
- d_B : largeur de zone B (m).
- V_{ext} : tension d'extraction du spectromètre de masse (TOF).
- V : tension appliquée à la deuxième plaque.
- X : distance entre la deuxième plaque et le détecteur.

Dans nos conditions expérimentales (voir appendice 1), on a ;

$$\left(\frac{X}{\sqrt{\frac{2q}{m}(V_{ext} + V)}} \gg \frac{1}{2} t_f, \frac{d_B}{t_f} \sqrt{\frac{2m}{q} \left(\frac{V_{ext} + V}{V^2} \right)} > 1 \right)$$

Ainsi l'équation (1-11) devient :

$$\Delta t \approx \frac{X}{2 d_B} \frac{V}{(V_{ext} + V)} t_f \quad (1-12)$$

Dans nos conditions expérimentales : $X=10$ cm, $d_b = 3$ cm, $V_{\text{ext}} = 1900$ V, $V = 1700$ V, on trouve en utilisant l'équation (1-12) :

$$\Delta t \approx 0.8 \times t_f \quad (1-13)$$

L'équation (1-3) permet de savoir le temps de fragmentation en mesurant le décalage Δt .

Les limites temporelles de la détection :

a) Temps de fragmentation minimal qu'on peut mesurer :

Rappelons que la résolution temporelle de notre détection est de l'ordre de 10 ns (voir paragraphe 1.5.1). Cela se traduit en utilisant l'équation (1-13) par un temps de fragmentation t_f inférieur à 12.5 ns. C'est-à-dire que tous les événements de fragmentation qui se produisent dans une période temporelle inférieure à 12.5 ns ne sont pas identifiables par notre système.

Exemple : pour le fluorène protoné on a enregistré le signal des fragments neutres avec et sans champ dans la zone B (Figure 1-22). Ce décalage est inférieur à la résolution temporelle de la détection, c'est-à-dire inférieure à 10 ns. On en déduit que le temps de fragmentation du fluorène protoné est inférieur à 12.5 ns

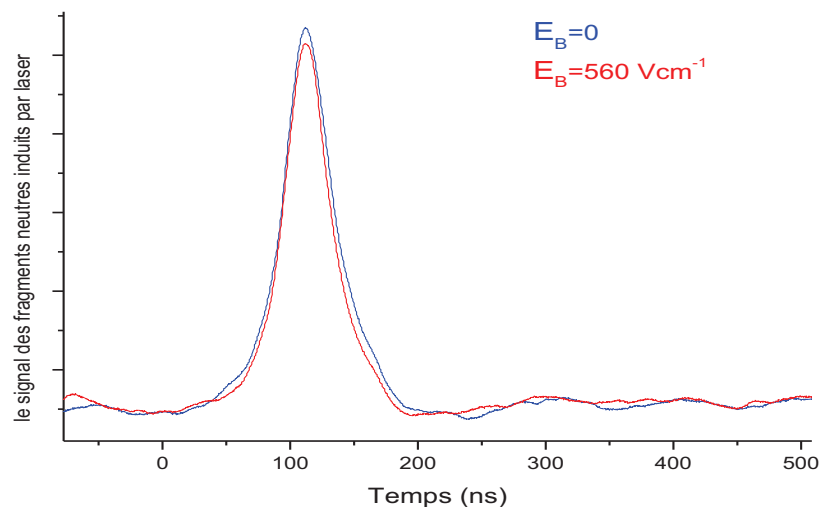


Figure 1-22: Signal des fragments neutres de fluorène protoné, les courbes rouge et bleu sont respectivement obtenues avec et sans champ électrique (560V/cm).

b) Temps de fragmentation maximal qu'on peut mesurer :

Le temps de fragmentation maximal mesurable avec notre système dépend du temps maximum que la molécule peut passer dans le champ électrique : dans nos conditions expérimentales, il est de 350 ns une molécule de masse 70 uma ($12\text{ ns} < t_f < 350\text{ ns}$).

1.5.4 Caractérisation de la source d'ions et du jet

Une des difficultés de cette expérience est de refroidir les ions. Le processus de refroidissement dépend de plusieurs paramètres (voir chapitre II):

- la durée d'ouverture de jet qui joue sur la pression dans la chambre 1.
- la mécanique de la vanne : une condensation de molécules sur la partie mécanique peut produire des effets néfastes sur la qualité du faisceau moléculaire.
- les fluctuations de la décharge électrique.

Pour lutter contre ces perturbations on doit connaître en temps réel la forme du faisceau ionique produit par la décharge et l'évolution temporelle du jet de gaz porteur.

On a mis en place un système de détection (Figure 1-23) placé en dessous du spectromètre de masse (voir sur la Figure 1-1). Ce système a deux fonctionnalités : la détection du jet de gaz porteur et la détection du faisceau ionique, le but étant de trouver une corrélation entre la température des molécules et la forme du jet de gaz porteur et du faisceau d'ions (cette étude se trouve au chapitre II).

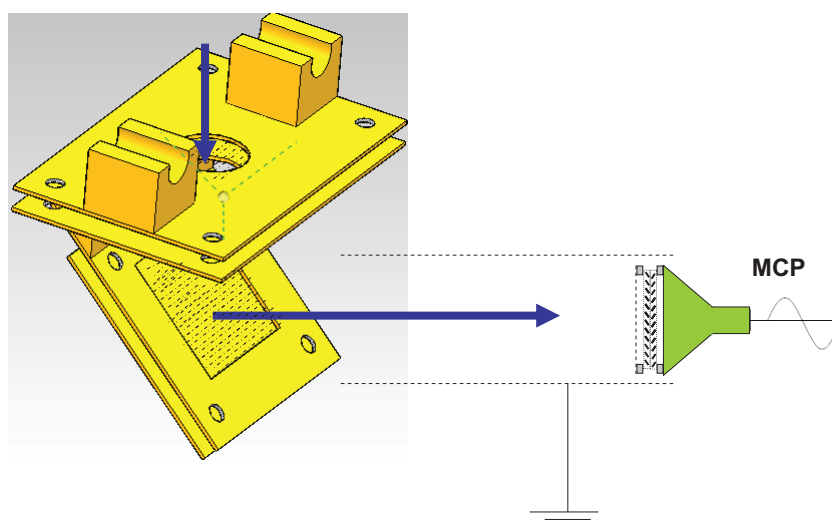


Figure 1-23 : Système de détection ; détection du jet de gaz porteur et détection du faisceau ionique produit par la décharge électrique.

Il est formé de deux plaques métalliques, percées au centre d'un trou de 10 mm de diamètre laissant passer les particules et recouvert d'une grille, afin d'obtenir un champ électrique homogène. Entre les deux plaques est inséré un filament qui permet d'ioniser les atomes du gaz porteur. La plaque du bas est toujours reliée à la masse, en revanche la plaque du haut peut être portée à une tension donnée (50V) ou reliée à la masse en fonction du mode de détection utilisé.

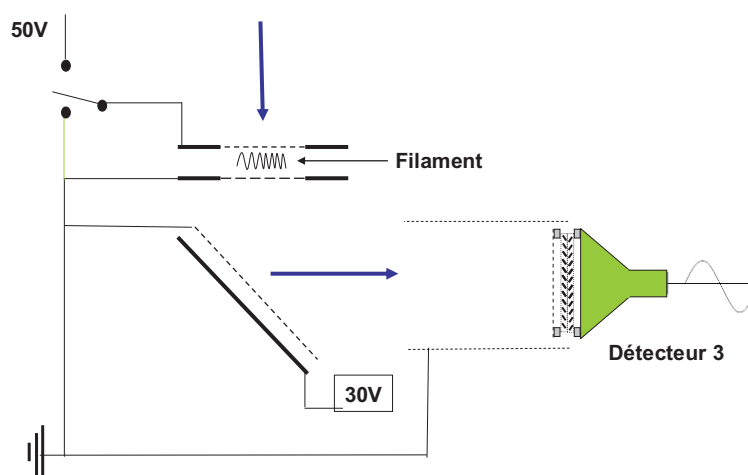


Figure 1-24 : le filament permet d'ioniser les espèces neutres, ensuite un miroir les réfléchit sur le détecteur 3.

Un miroir électrostatique, formé de deux plaques séparées de 2 mm, réfléchit les ions à 45° par rapport à leur direction d'incidente pour qu'ils soient détectés sur le détecteur 3

1.6 Autre fonctionnalité

1.6.1 Sélecteur de masse (« Mass gate »)

On peut, en principe détecter les fragments chargés positivement sur le détecteur 2, après qu'ils aient été réfléchis par le réflectron (Figure 1-1). Comme je l'ai déjà mentionné, ce signal est très faible comparé au signal d'ions produit par la décharge électrique : leur élimination avant l'interaction avec le laser est donc indispensable. Une solution est de bloquer l'arrivée sur le détecteur de toutes les masses indésirables produites par la décharge en particulier celles qui ont une masse inférieure à la molécule étudiée.

Ceci nous a conduit à la construction d'une "porte" électronique (*Bradbury–Nielsen gate*) [68–70], qui ne permet le passage que de certaines masses jusqu'à la zone d'interaction.

Conception :

Le principe de cette « porte de masse » est le suivant : il est constitué de deux peignes d'électrodes qui sont mis côte à côte (Figure 1-25). La distance entre les électrodes est de 1 mm. Les deux peignes sont branchés à des hautes tensions (± 2000 V) égales mais de signes contraires.

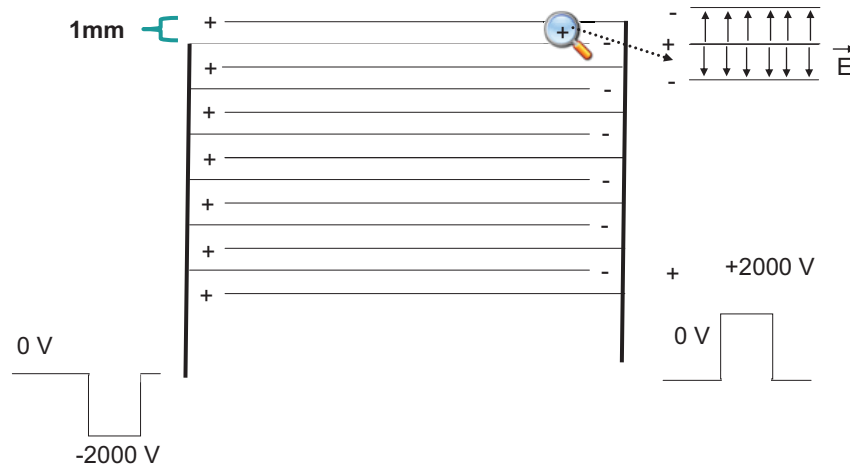


Figure 1-25 : configuration de la "porte de masse".

Cette configuration crée un champ électrique entre les électrodes de l'ordre de $4 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, pour des tensions de 2000 V et -2000 V sur chaque peigne. Le fait d'avoir deux peignes de charges opposées permet d'avoir un champ électrique fort entre les électrodes, et un champs qui décroît rapidement si on s'éloigne des électrodes, ce qui permet d'améliorer la résolution temporelle de la porte.

On caractérise deux modes :

1. **Mode Off** : (Figure 1-26-a) toutes les électrodes sont à la masse, la trajectoire des ions ne change pas.
2. **Mode On** : (Figure 1-26-b) on applique des tensions opposées sur les deux peignes ($\pm 2000 \text{ V}$), les ions sont dispersés vers le haut ou le bas suivant la direction de champ électrique entre les électrodes et n'atteignent pas la zone d'interaction.

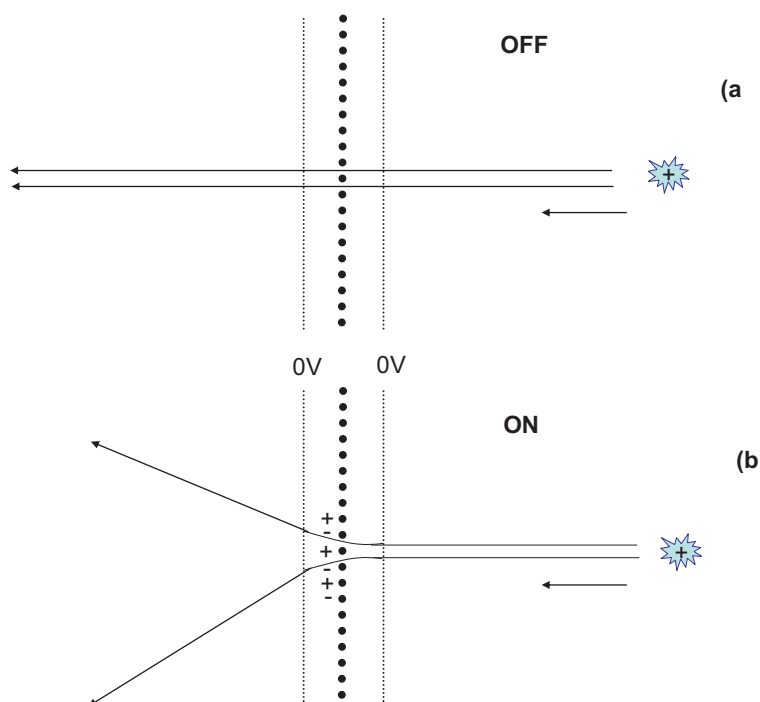


Figure 1-26 : mode "off" et mode "on" de la porte de masses.

Si on veut éliminer toutes les masses qui sont inférieures à celle de la molécule mère, on met la porte en mode **On** jusqu'à l'arrivée de la molécule protonée, puis en mode **Off** pour laisser passer cette molécule vers la zone d'interaction (Figure 1-27-a). Si on veut laisser entrer dans la zone une seule molécule de masse donnée, on utilise la configuration indiquée sur la Figure 1-27-b.

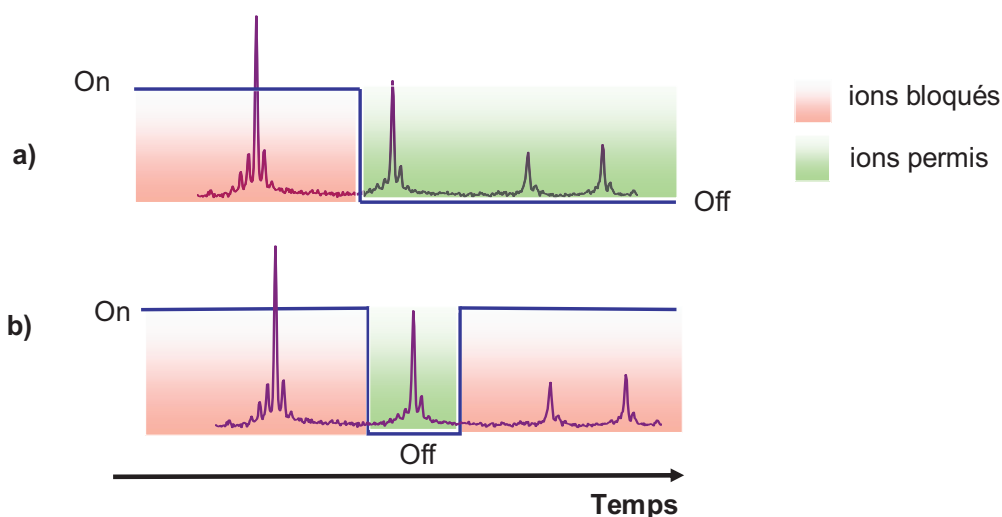


Figure 1-27 : deux modes de fonctionnement de la « porte de masse » ; a) on bloque toutes les molécules qui ont des masses inférieures à une masse donnée, b) on ne laisse passer que les molécule qui ont une masse donnée.

Caractéristiques:

Sur la Figure 1-28, l'intensité du signal d'ions passant par la porte est représentée en fonction du déplacement temporel de cette porte. On trouve que pour bloquer complètement l'arrivée d'un ion de masse donnée il faut déplacer la porte de 250 ns

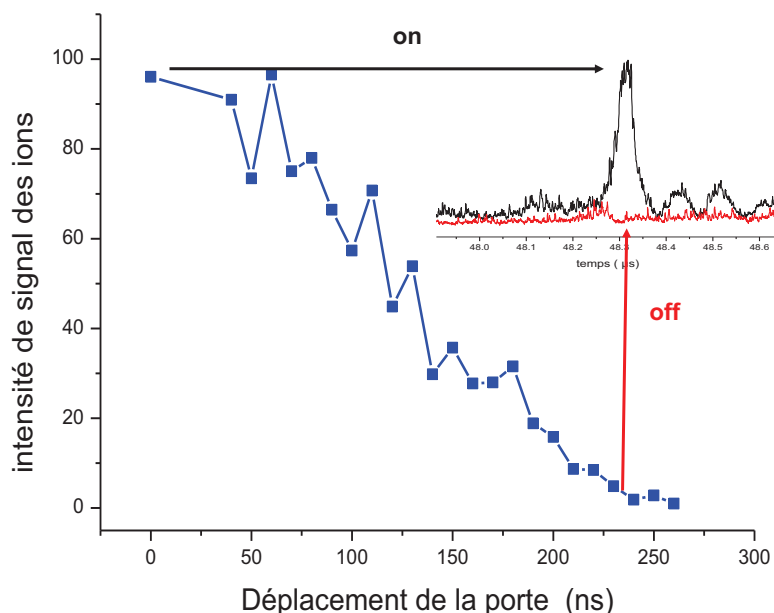


Figure 1-28 : pour bloquer complètement une molécule de masse donnée, il faut déplacer la porte de 250 ns.

Cette résolution n'est pas suffisante pour séparer complètement les radicaux cations des molécules protonées dont la masse atomique diffère d'une uma. Par exemple le benzène protoné (79 uma) et son radical cation (78 uma) arrivent avec un décalage temporel $\Delta T = 165$ ns. Les pics de chaque masse de largeur $\Delta t_{10\%} = 55$ ns se recouvrent partiellement. Une suppression de 100% des radicaux cations entraînerait une réduction de 40 % de l'intensité des molécules protonées. La situation est encore pire pour les masses lourdes, par exemple pour une masse de 250 uma on perd 60% de l'intensité si on veut bloquer toutes les masses inférieures à $M \leq 249$. Le taux de rejection de cette porte est d'environ 97%. Pour qu'il soit détectable, il faut que le signal des ions produits par fragmentation laser ne soit pas inférieur à 3% du signal des radicaux cations.

1.6.2 La synchronisation temporelle

Comme dans la plupart des expériences en régime pulsé il est nécessaire de synchroniser les diverses opérations tel que l'ouverture de la vanne, le déclenchement de la décharge, l'extraction des ions, l'arrivée du laser sur le faisceau d'ions Figure 1-29) ... etc.

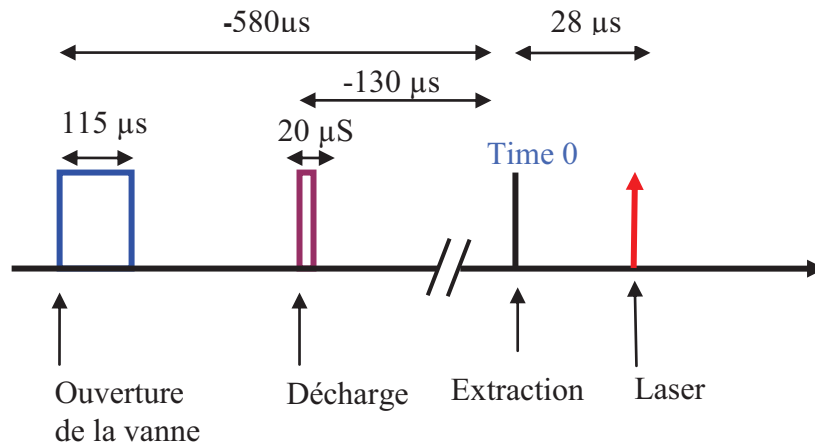


Figure 1-29: Les événements temporels qui se succèdent, On a choisit le déclenchement du spectromètre de masse comme temps de référence zéro, les événements précédent et suivant ce déclenchement sont donc arbitrairement caractérisés par des temps négatifs et positifs.

Pour cela, on utilise un générateur d'impulsions programmable "maison" (GINI) géré par une horloge a quartz de 4×26 MHz et piloté par ordinateur. Ce module a été conçu et développé dans une collaboration LCAM-LPPM. Il est basé sur un module de contrôle FPGA1 Xilinx Spartan II. Le module est un générateur d'impulsions à quatorze sorties. Les impulsions peuvent être déclenchées soit par une horloge extérieure, soit par une horloge interne programmable et délivrée par le module. Les impulsions générées sont indépendantes avec des durées et des retards programmables par pas de 10 ns. Les sorties sont de type TTL 50 W qui permettent de synchroniser les éléments du dispositif expérimental les uns par rapport aux autres selon une séquence temporelle bien définie.

Appendice 1 : La résolution temporelle de la zone de fragmentation

On peut déterminer le décalage temporel sur le détecteur en fonction de plusieurs paramètres que je vais définir :

- T_f : temps de fragmentation
- V : tension appliquée à la deuxième plaque,
- V_{ext} : tension d'extraction du TOF
- X : distance entre la première plaque et le détecteur
- D_B : largeur de la zone B
- q : charge de la molécule
- m : masse de la molécule

On considère que les molécules absorbent le faisceau laser juste après la sortie de la zone A (Figure 1-30).

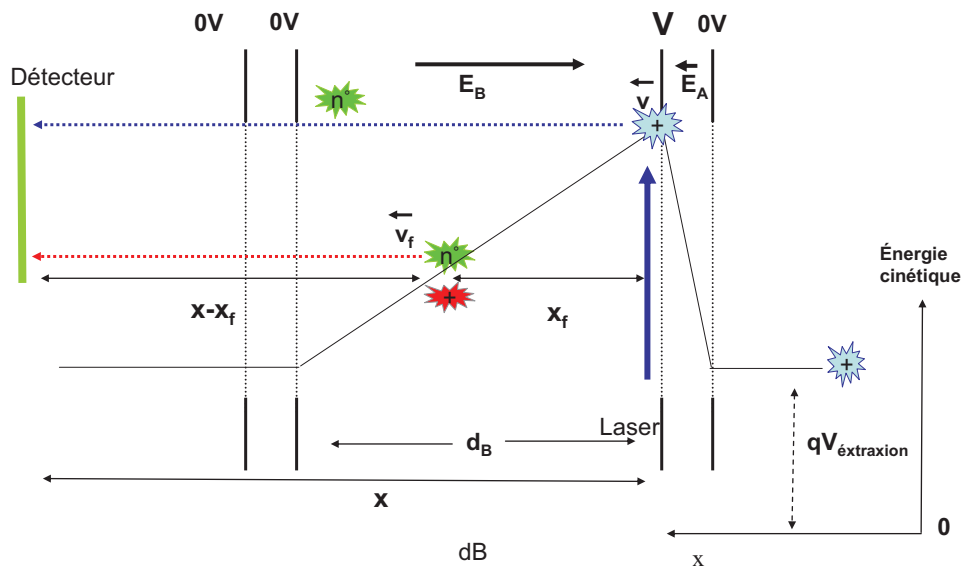


Figure 1-30 : la configuration pour mesurer le temps de fragmentation des molécules

A. Le champ électrique est nul dans la zone B : dans ce cas, la vitesse des fragments est celle de la molécule mère à la sortie de zone A,

$$v = \sqrt{\frac{2q}{m} (V_{ext} + V)}$$
(1-14)

Le temps mis pour arriver jusqu'au détecteur est égal à :

$$t_{E_B=0} = \frac{X}{v} = \frac{X}{\sqrt{\frac{2q}{m}(V_{ext} + V)}} \quad (1-15)$$

B.) Le champ électrique n'est pas nul dans la zone B : $E_B=V/d_B$

Dans ce cas, la molécule parcourt une distance X_f dans la zone du champ électrique. Elle se fragmente après un temps t_f , et ralentit sous l'influence du champ jusqu'à la vitesse V_f vitesse au moment de la fragmentation, vitesse qui sera celle du fragment neutre qui parcourt la distance $X-X_f$ jusqu'au détecteur 1. À partir des équations de Newton on obtient:

$$v_f = v - \frac{qV}{d_B m} t_f \quad (1-16)$$

La distance parcouru X_f est égale à :

$$X_f = -\frac{1}{2} \frac{qV}{d_B m} t_f^2 + v t_f \quad (1-17)$$

Le temps nécessaire pour arriver sur le détecteur est égal à la somme du temps de fragmentation et du temps mis pour parcourir la distance $X-X_f$ à une vitesse V_f

$$t_{E_B \neq 0} = t_f + \frac{X - X_f}{v_f} \quad (1-18)$$

On remplace v_f et t_f par les valeurs données par les équations (1-16), (1-17) :

$$t_{E_B \neq 0} = t_f + \frac{X + \frac{1}{2} \frac{qV}{d_B m} t_f^2 - v t_f}{v - \frac{qV}{d_B m} t_f} \quad (1-19)$$

On définit $\Delta t = t_{E_B \neq 0} - t_{E_B=0}$, et on remplace v par la valeur déduite de l'équation (1-16), on trouve :

$$\Delta t = t_f + \frac{X + \frac{1}{2} \frac{qV}{d_B m} t_f^2 - t_f \sqrt{\frac{2q}{m} (V_{ext} + V)}}{\sqrt{\frac{2q}{m} (V_{ext} + V)} - \frac{qV}{d_B m} t_f} - \frac{X}{\sqrt{\frac{2q}{m} (V_{ext} + V)}} \quad (1-20)$$

On peut réécrire cette équation en définissant les deux coefficients A et B :

- $A = \frac{qV}{d_B m}$: qui est l'accélération des ions de charge q et masse m dans la zone B
- $B = \sqrt{\frac{2q}{m} (V_{ext} + V)}$: qui est la vitesse de molécule mère à la sortie de zone A,

L'équation (1-20) devient :

$$\Delta t = t_f + \frac{X + \frac{1}{2} A t_f^2 - B t_f}{B - A t_f} - \frac{X}{B} \quad (1-21)$$

Qui devient :

$$\Delta t = t_f + \frac{X - \frac{1}{2} A t_f^2 - t_f (B - A t_f)}{B - A t_f} - \frac{X}{B} \quad (1-22)$$

$$\Delta t = \frac{X - \frac{1}{2} A t_f^2}{B - A t_f} - \frac{X}{B} \quad (1-23)$$

Ce qui donne :

$$\Delta t = \frac{-\frac{1}{2} A B t_f^2 + A X t_f}{B (B - A t_f)} \quad (1-24)$$

On peut simplifier (1-24) :

$$\Delta t = \frac{\frac{X}{B} - \frac{1}{2} t_f}{\frac{B}{A t_f} - 1} \quad (1-25)$$

On remplace A, B par leurs valeurs :

$$\Delta t = \frac{\frac{X}{\sqrt{\frac{2q}{m}(V_{ext} + V)}} - \frac{1}{2}t_f}{\frac{d_B}{t_f} \sqrt{\frac{2m}{q} \left(\frac{V_{ext} + V}{V^2} \right)} - 1} \quad (1-26)$$

En général on a :

$$\frac{X}{\sqrt{\frac{2q}{m}(V_{ext} + V)}} \gg \frac{1}{2}t_f \quad \frac{d_B}{t_f} \sqrt{\frac{2m}{q} \left(\frac{V_{ext} + V}{V^2} \right)} > 1 \quad (1-27)$$

Ce qui simplifie l'équation (1-26) :

$$\Delta t \approx \frac{X}{2d_B} \frac{V}{(V_{ext} + V)} t_f \quad (1-28)$$

Pour $V = V_{ext}$, on trouve :

$$\Delta t \approx \frac{X}{4d_B} t_f \quad (1-29)$$

$$t_f \approx \frac{4d_B}{X} \Delta t \quad (1-30)$$

Cette équation simple nous permet finalement de connaître t_f en effectuant une mesure de Δt .

Temps de fragmentation maximum qu'on peut mesurer:

Si le temps de fragmentation est très long, la molécule peut sortir de la zone B sans se fragmenter. Pour parcourir toute la distance d_B , le temps correspondant t_B peut être déduit de l'équation (1-17) en remplaçant X_f par d_B :

$$t_B = \frac{m}{qE_B} \left[v - \sqrt{v^2 - \frac{2qd_BE_B}{m}} \right] \quad (1-31)$$

On remplace v par la valeur donnée par l'équation (1-16). Après simplification, on obtient:

$$t_B = \sqrt{\frac{2m}{q}} \times \left[\frac{\sqrt{V + V_{ext}} - \sqrt{V_{ext}}}{V} \right] \times d_B \quad (1-32)$$

Pour des valeurs de t_f supérieures à t_B , la fragmentation se produit en dehors de la zone B. Dans ce cas, nos équations ne sont plus valables pour déterminer t_f .

Bibliographie du chapitre I

- [1] O. Dopfer, "IR spectroscopic strategies for the structural characterization of isolated and microsolvated arenium ions," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 19, no. 8–9, pp. 540–551, Aug. 2006.
- [2] F. M. Pasker, N. Solcà, and O. Dopfer, "Spectroscopic identification of carbenium and ammonium isomers of protonated aniline (AnH^+): IR spectra of weakly bound $\text{AnH}^+ \cdot \text{Ln}$ clusters ($\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2$).," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 47, pp. 12793–804, Nov. 2006.
- [3] O. Dopfer, "IR Spectroscopy of Microsolvated Aromatic Cluster Ions: Ionization-Induced Switch in Aromatic Molecule–Solvent Recognition," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 219, no. 2–2005, pp. 125–168, 2005.
- [4] O. Dopfer, "Spectroscopic and theoretical studies of $\text{CH}_3^+ \cdot \text{Rgn}$ clusters ($\text{Rg} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$): From weak intermolecular forces to chemical reaction mechanisms," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 437–495, Jul. 2003.
- [5] V. Lepere et al., "Comprehensive characterization of the photodissociation pathways of protonated tryptophan," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 13, p. 134313, 2007.
- [6] V. Lepere et al., "Characterization of neutral fragments issued from the photodissociation of protonated tryptophane," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 39, pp. 5330–5334, 2007.
- [7] J. A. Stearns, M. Guidi, O. Boyarkin, and T. R. Rizzo, "Conformation-Specific Spectroscopy and Photodissociation of Cold, Protonated Tyrosine and Phenylalanine," vol. 154322, no. 2007, 2012.
- [8] O. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo, "Electronic Spectroscopy of Cold, Protonated Tryptophan and Tyrosine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 9, pp. 2816–2817, Mar. 2006.
- [9] S. R. Mercier et al., "Microsolvation Effects on the Excited-State Dynamics of Protonated Tryptophan," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 51, pp. 16938–16943, Dec. 2006.
- [10] T. R. Rizzo, J. a. Stearns, and O. Boyarkin, "Spectroscopic studies of cold, gas-phase biomolecular ions," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 481–515, Jul. 2009.
- [11] M. Guidi, U. J. Lorenz, G. Papadopoulos, O. Boyarkin, and T. R. Rizzo, "Spectroscopy of protonated peptides assisted by infrared multiple photon excitation.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 5, pp. 797–799, 2009.
- [12] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, and E. Marceca, "Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene," *Chemical Physics*, vol. 393, no. 1, pp. 25–31, Jan. 2012.

- [13] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvet, E. Marceca, and C. Dedonder-Lardeux, "Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 393, no. 14, pp. 17483-17489, Nov. 2010.
- [14] I. Alata et al., "Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_n = 1,2]H₂⁺," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 7, p. 074307, 2011.
- [15] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, O. Dopfer, and C. Jouvet, "Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules: naphthaleneH₂⁺," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 43, pp. 1-3, Nov. 2010.
- [16] S. Chakraborty et al., "Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Jul. 2009.
- [17] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, and C. Jouvet, "Protonated salicylaldehyde: Electronic properties," *Chemical Physics*, vol. 399, no. 0, pp. 224-231, May 2012.
- [18] G. E. Douberly, A. M. Ricks, B. W. Ticknor, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of the tert-butyl cation in the gas phase.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 45, pp. 13782-3, Nov. 2007.
- [19] G. E. Douberly, a M. Ricks, B. W. Ticknor, W. C. McKee, P. V. R. Schleyer, and M. a Duncan, "Infrared photodissociation spectroscopy of protonated acetylene and its clusters.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 9, pp. 1897-1906, Mar. 2008.
- [20] G. E. Douberly, A. M. Ricks, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of gas phase C₃H₅⁺: the allyl and 2-propenyl cations.," *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 2, p. 021102, Jan. 2008.
- [21] G. E. Douberly, A. M. Ricks, B. W. Ticknor, and M. A. Duncan, "Structure of protonated carbon dioxide clusters: infrared photodissociation spectroscopy and ab initio calculations.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 5, pp. 950-9, Feb. 2008.
- [22] D. Romanini, L. Biennier, F. Salama, A. Kachanov, L. J. Allamandola, and F. Stoeckel, "Jet-discharge cavity ring-down spectroscopy of ionized polycyclic aromatic hydrocarbons: progress in testing the PAH hypothesis for the diffuse interstellar band problem," *Chemical Physics Letters*, vol. 303, no. 1-2, pp. 165-170, Apr. 1999.
- [23] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, no. 4, pp. 565-607, Oct. 2000.
- [24] M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold, "Cavity ring-down spectroscopy," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, no. 3, 1998.
- [25] W. Demtroder, *Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation 3rd Ed.* Springer, 2003.

- [26] D. A. Lustig and D. M. Lubman, "Selective resonance enhanced multiphoton ionization of aromatic polymers in supersonic beam mass spectrometry," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 107, no. 2, pp. 265-280, Jul. 1991.
- [27] V. A. Kapinus, "Photophysical Properties of Protonated Aromatic Hydrocarbons," 2005.
- [28] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, and K. Kimura, "Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene - a laser threshold photoelectron [zero kinetic-energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 10, pp. 7763-7772, 1993.
- [29] G. E. Douberly, A. M. Ricks, P. v. R. Schleyer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of gas phase benzenium ions: protonated benzene and protonated toluene, from 750 to 3400 cm^{-1} ," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 22, pp. 4869-4874, May 2008.
- [30] G. E. Douberly, A. M. Ricks, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of perdeuterated protonated water clusters in the vicinity of the clathrate cage," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 30, pp. 8449-8453, Jul. 2009.
- [31] A. M. R. and G. E. D. and M. A. Duncan, "The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands," *The Astrophysical Journal*, vol. 702, no. 1, p. 301, 2009.
- [32] N. Solcà and O. Dopfer, "Protonation of gas-phase aromatic molecules: IR spectrum of the fluoronium isomer of protonated fluorobenzene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 5, pp. 1421-30, Feb. 2003.
- [33] N. Solcà and O. Dopfer, "Protonated benzene: IR spectrum and structure of C_6H_7^+ ," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 41, no. 19, pp. 3628-31. 3517, Oct. 2002.
- [34] U. Lorenz, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maître, and O. Dopfer, "Infrared spectra of isolated protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: protonated naphthalene," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 46, no. 35, pp. 6714-6, Jan. 2007.
- [35] O. Dopfer, J. Lemaire, P. Maitre, B. Chiavarino, M. Crestoni, and S. Fornarini, "IR spectroscopy of protonated toluene: Probing ring hydrogen shifts in gaseous arenium ions," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 249-250, pp. 149-154, Mar. 2006.
- [36] F. O. Talbot, T. Tabarin, R. Antoine, M. Broyer, and P. Dugourd, "Photodissociation spectroscopy of trapped protonated tryptophan," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 7, p. 74310, Feb. 2005.
- [37] N. R. Cheong et al., "Photofragmentation in selected tautomers of protonated adenine," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 1, pp. 291-5, Jan. 2011.
- [38] V. Lepère et al., "Characterization of neutral fragments issued from the photodissociation of protonated tryptophane," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 39, pp. 5330-4, Oct. 2007.

- [39] M. Pérot, B. Lucas, M. Barat, J. Fayeton, and C. Jouvet, "Mechanisms of UV photodissociation of small protonated peptides.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 9, pp. 3147-56, Mar. 2010.
- [40] U. Kadhane et al., "Photodissociation of protonated tryptamine and its supramolecular complex with 18-crown-6 ether: Dissociation times and channels, absorption spectra, and excited states calculations," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 1-3, pp. 57-61, Sep. 2009.
- [41] "<http://www.beamdynamicsinc.com>."
- [42] W. C. Wiley and I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, no. 12, p. 1150, 1955.
- [43] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, M. Richard-Viard, and D. Solgadi, "Fluorescence excitation spectrum of the Si-Ar van der Waals complex," *Journal of Chemical Physics*, vol. 91, no. 5, p. 2828, 1990.
- [44] C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, and D. Solgadi, "Fluorescence excitation spectra of the XeCl (b, c) states in a supersonic jet," *Chemical Physics Letters*, vol. 156, no. 6, pp. 569-572, 1989.
- [45] N. Solcà and O. Dopfer, "Protonation of aromatic molecules: competition between ring and oxygen protonation of phenol (Ph) revealed by IR spectra of PhH^+-Ar_n ," *Chemical Physics Letters*, vol. 342, no. 1-2, pp. 191-199, Jul. 2001.
- [46] N. Solcà and O. Dopfer, "Spectroscopic identification of oxonium and carbenium ions of protonated phenol in the gas phase: IR spectra of weakly bound $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+-\text{L}$ dimers (L = Ne, Ar, N_2).," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 6, pp. 1716-25, Feb. 2004.
- [47] O. Dopfer, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, and S. Fornarini, "Protonation sites of isolated fluorobenzene revealed by IR spectroscopy in the fingerprint range.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 35, pp. 7881-7, Sep. 2005.
- [48] T. Oka, "Interstellar H_3^+ ," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, no. 33, pp. 12235-42, Aug. 2006.
- [49] W. Herbst, Eric; Klemperer, "The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds," *Astrophysical Journal*, vol. 185, pp. 505-533, 1973.
- [50] W. D. Watson, "The Rate of Formation of Interstellar Molecules by Ion-Molecule Reactions," *Astrophysical Journal*, vol. 183, p. L17-L20, 1973.
- [51] V. L. Page et al., "Chemical Constraints on Organic Cations in the Interstellar Medium," *Reactions*, vol. 7863, no. 97, pp. 8373-8374, 1997.
- [52] T. P. Snow, V. L. Page, Y. Keheyang, V. M. Bierbaum, C. Nucleare, and M. Stazione, "The interstellar chemistry of PAH cations," *Nature*, pp. 259-260, 1998.
- [53] R. Campargue, "Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular Beams in Free-Jet Zones of Silence," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 88, no. 20, pp. 4466-4474, Sep. 1984.

- [54] “<http://webbook.nist.gov>.” .
- [55] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, vol. 54. Wiley-Blackwell, 2005, p. 800.
- [56] W. H. Aberth, R. Schnitzer, and F. C. Engesser, “Construction of an einzel lens capable of high voltage operation,” *October*, vol. 1289, pp. 1289-1290, 1974.
- [57] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, and S. D. H. Shi, “Scaling MS plateaus with high-resolution FT-ICRMS,” *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 9, p. 252A-259A, 2002.
- [58] T. Bergmann, T. P. Martin, and H. Schaber, “High-resolution time-of-flight mass spectrometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, no. 4, p. 792, 1989.
- [59] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, “The Mass-Reflectron, a New Non-Magnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer with High Resolution,” *Sov Phys JETP*, vol. 37, no. 1, pp. 45-48, 1973.
- [60] I. Alata, C. Dedonder, M. Broquier, E. Marceca, C. Jouvet, and C. Dedonder-Lardeux, “Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 393, no. 14, pp. 17483-17489, Nov. 2010.
- [61] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, and C. Jouvet, “Protonated salicylaldehyde: Electronic properties,” *Chemical Physics*, 2011.
- [62] S. Chakraborty et al., “Protonated benzene dimer: an experimental and ab initio study,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Aug. 2009.
- [63] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Jouvet, “Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 48, pp. 11479-86, Dec. 2009.
- [64] A. Patzer, M. Zimmermann, I. Alata, C. Jouvet, and O. Dopfer, “Electronic spectra of protonated benzaldehyde clusters with Ar and N₂: effect of $\pi\pi^*$ excitation on the intermolecular potential,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 48, pp. 12600-12604, 2010.
- [65] A. Pathak and P. J. Sarre, “Protonated PAHs as carriers of diffuse interstellar bands,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 391, no. 1, p. L10-L14, 2008.
- [66] “www.euroscan.be.” .
- [67] “<http://www.quantel-laser.com>.” .
- [68] J. R. Kimmel, F. Engelke, and R. N. Zare, “Novel method for the production of finely spaced Bradbury–Nielson gates,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 12, p. 4354, 2001.
- [69] W. Plas et al., “Isobar separation by time-of-flight mass spectrometry for low-energy radioactive ion beam facilities,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 19–20, pp. 4560-4564, Oct. 2008.

- [70] N. E. B. and R. A. Nielsen, “Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen,” *Phys. Rev*, vol. 49, no. 1936, pp. 388–393, 1936.

2 Chapitre II

Génération d'un faisceau de molécules protonées froides

Sommaire

2	CHAPITRE II	59
	Introduction :	60
2.1	Caractérisation théorique d'un jet supersonique couplé avec une décharge électrique	61
2.1.1	Caractérisation thermodynamique du jet supersonique	63
2.1.2	Nombre de collisions pour différents gaz porteurs et différentes molécules protonées en fonction de la distance réduite	66
2.1.3	La relaxation vibrationnelle des molécules protonées en fonction de la distance réduite	69
2.1.4	Conclusion.....	74
2.2	Etude expérimentale des paramètres importants pour la production d'un faisceau moléculaire froid ...	75
2.2.1	La durée d'ouverture de la vanne	77
2.2.2	Forme du signal des particules neutres et des molécules froides en fonction de la durée d'ouverture de la vanne	78
2.2.3	Signal d'ions pour différents temps d'ouverture de la vanne	80
2.2.4	Durée entre l'ouverture de la vanne et le déclenchement de la décharge	81
2.2.5	Tension appliquée à la décharge	82
2.2.6	Délai entre le déclenchement de la décharge et de l'extraction	83
2.3	Bibliographie du chapitre II.....	85

Introduction :

Le refroidissement des molécules reste la tâche expérimentale la plus difficile à réaliser dans cette expérience. Une source d'ions froids d'une intensité stable dans le temps est nécessaire pour effectuer une mesure spectroscopique (durant le balayage en longueur d'onde du laser). Au cours de notre travail expérimental, on a constaté que cette stabilité est délicate et fragile, parce qu'elle dépend de plusieurs paramètres. Chacun de ces paramètres doit être optimisé pour qu'on puisse obtenir un faisceau de bonne qualité (stable, froid, intense... etc.) et cela, sur une longue durée.

Deux études, une théorique et une expérimentale ont été effectuées pour trouver les meilleures conditions pour générer un faisceau froid. L'étude théorique caractérise les propriétés thermodynamiques d'un jet supersonique couplé à une décharge électrique. En revanche l'étude expérimentale est destinée à mieux évaluer les paramètres expérimentaux critiques dans le processus de refroidissement. Les résultats obtenus par ces deux études sont destinés à faciliter le travail d'un expérimentateur pour trouver les conditions optimales d'une source de molécules protonées froides.

2.1 Caractérisation théorique d'un jet supersonique couplé avec une décharge électrique

C'est en 1951 que Kantrowitz *et* Grey [1] utilise pour la première fois un jet supersonique atomique. Campargue réalise en 1974 un jet supersonique d'hélium à une température de 0.05 K [2], [3]. Jusqu'à cette époque, seules des expériences de collisions entre jets moléculaires étaient réalisées. En 1977, Smalley, Warton *et* Levy, effectuent les premières expériences de spectroscopie laser à basse température, en envoyant un faisceau laser dans la zone de silence d'un jet supersonique [4]. Ils sont les inventeurs d'une technique qui va révolutionner la spectroscopie moléculaire.

Principe du jet supersonique :

Le gaz à étudier est stocké dans une enceinte à une température T_0 et sous une haute pression P_0 . Les vitesses des atomes ou molécules stockées sont réparties aléatoirement dans toutes les directions de l'espace selon une distribution très large de type Maxwell-Boltzmann (Figure 2-1). Lors de l'éjection à travers un petit orifice, des particules du réservoir sous haute pression vers une autre enceinte qui est sous une pression P_b beaucoup plus basse que P_0 , la distribution de vitesse se resserme autour de la vitesse d'écoulement (Figure 2-1). On réduit ainsi les composantes transverses en faveur de la composante axiale de la vitesse dont on note une forte réduction de la dispersion (Figure 2-1).

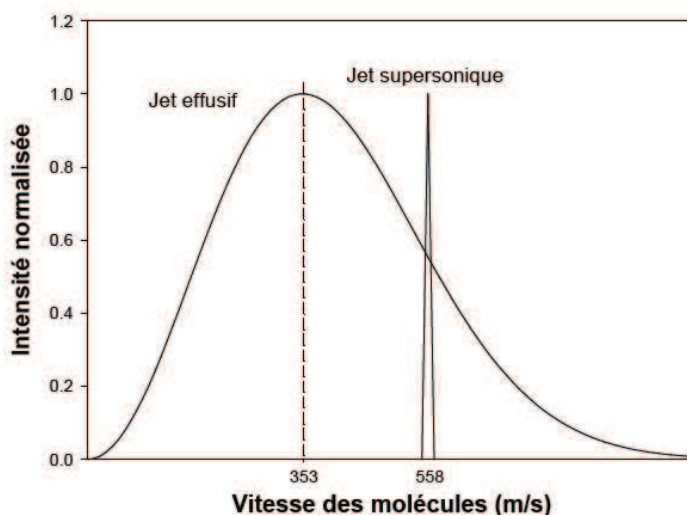


Figure 2-1: Comparaison des distributions de la vitesse des molécules selon la direction d'écoulement dans un jet effusif (Maxwell-Boltzmann), et dans un jet supersonique d'argon.

La conversion du mouvement aléatoire en écoulement direct des particules correspond à une diminution de la température. On sait que la vitesse du son α est reliée à la température par la relation :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\gamma K T}{m}} \quad (2-1)$$

Où : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est le rapport des capacités calorifiques C_p et C_v .

La chute de la température provoque une diminution de cette vitesse par rapport à la vitesse d'écoulement. En conséquence le nombre de Mach $M = v/\alpha$ qui est le rapport de cette vitesse et la vitesse du son augmente.

Dans la détente supersonique, la température de translation du gaz porteur tombe à une valeur inférieure à 0,03 K dans certains cas. Une molécule poly-atomique présente en faible concentration dans ce bain thermique très froid peut perdre une grande partie de son énergie interne stockée dans ses modes vibrationnel, rotationnel et translationnel par des collisions à deux corps avec le gaz porteur.

Le "jet" est dit supersonique si le rapport P_0 de la pression au niveau de la buse à la pression dans la deuxième chambre P_b dépasse une valeur critique $G \equiv \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$ [5] ou/et $M > 1$. G est au moins égal à 2.1 pour le plupart des gaz. La pénétration du jet dans l'enceinte où règne une pression résiduelle P_b provoque la création d'une structure d'onde de choc entre les atomes du jet et ceux du gaz résiduel formant ainsi un volume appelé zone de silence dans laquelle les atomes du gaz résiduel ne peuvent pas pénétrer (Figure 2-2 a). Sur le front de cette zone on distingue une région où la vitesse de jet est réduite à celle du son et $M = 1$, à cause des collisions avec les atomes de gaz résiduel qui réchauffent les molécules à nouveau.

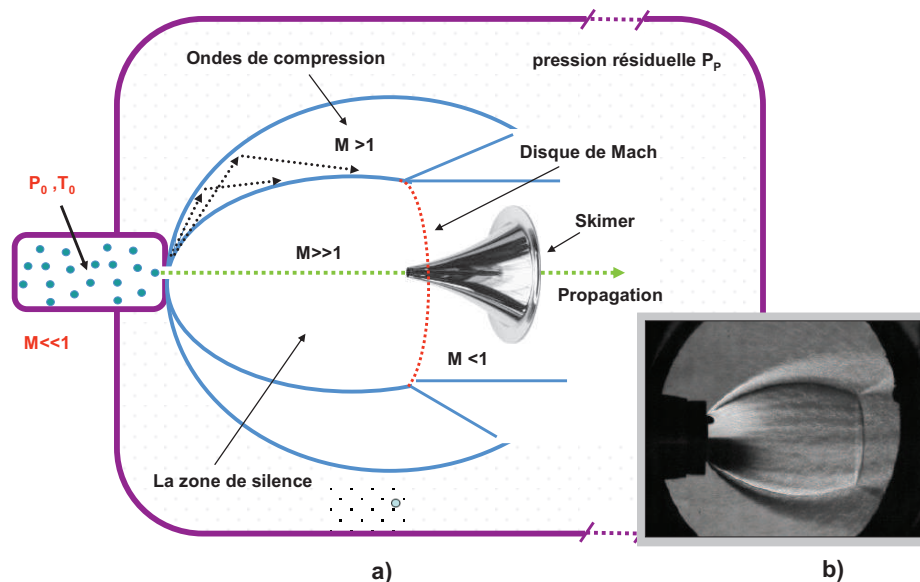


Figure 2-2 : a) Schéma de principe du jet supersonique, b) une photo réelle de jet supersonique où on voit le disque de Mach au front du jet.

On appelle cette zone le disque de Mach (Figure 2-2 b), ce disque limite la zone de silence dans laquelle les molécules sont froides. Il est donc judicieux de sonder les propriétés spectroscopiques de ces molécules dans cette région

2.1.1 Caractérisation thermodynamique du jet supersonique

Notre but est de connaître les propriétés thermodynamiques et cinétiques des molécules dans le jet. En première approximation on considère que le jet est continu, et on utilise les équations qui décrivent un tel jet (la durée d'ouverture de notre jet pulsé varie entre 100 μ s et 250 μ s. On considère que dans ce domaine de temps, le jet est continu).

Caractéristiques de jet :

Les caractéristiques du jet utilisé dans notre expérience sont :

- diamètre de la buse $d = 200 \mu\text{m}$.
- pression amont $P_0 = 4 \text{ bar}$.
- pression résiduelle $P_b \approx 10^{-5} \text{ mbar}$,
- la température du jet T_0 varie entre 20 °C et 240 °C suivant les molécules étudiées.
- la molécule à étudier est présente à une faible concentration (0.25 %). Donc les propriétés de la détente sont en fait déterminées par le gaz porteur. (50 % d'hydrogène et de 50 % d'hélium).

La distance de Mach :

La distance de Mach X_m , distance entre le jet et le disque de Mach, est donnée par la relation approximative [5] :

$$\frac{X_m}{d} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (2-2)$$

La distance $X_m = 2.68 \text{ m}$ dans notre expérience est largement plus grande que la distance entre le jet et le spectromètre de masse, qui est de 15 cm. On travaille donc toujours dans la zone froide de jet, « la zone de silence ».

La vitesse finale V_∞ de jet :

Rapidement après la détente, les atomes du gaz porteur atteignent une vitesse maximale V_∞ (Figure 2-3), avec laquelle ils se propagent jusqu'au spectromètre de masse. Cette vitesse est donnée par la relation suivante [5] :

$$V_\infty = \sqrt{2 C_p T_0}$$

(2-3)

Où :

$$C_p = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{R_p}{W} \right)$$

(2-4)

- W est la masse moléculaire (g mol^{-1}).
- R_p est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'un mélange de gaz, la constant C_p est donnée par la relation suivante [5] :

$$C_p = \sum_i X_i \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1} \right) \left(\frac{R_p}{W_i} \right)$$

(2-5)

avec :

$$W = \sum_i X_i W_i$$

(2-6)

Où :

- X_i est le taux du gaz i et γ_i la capacité calorifique correspondante.
- W_i est la masse moléculaire du gaz i (g mol^{-1}).

En utilisant les équations (2-4), (2-5) et (2-6), on obtient la vitesse de propagation pour notre mélange de gaz porteurs. $V_\infty = 2435 \text{ ms}^{-1}$ (proche de la valeur que nous mesurons expérimentalement à 2400 ms^{-1} , paragraphe 2.2.3).

La température, la pression et la densité du gaz en fonction de la distance réduite :

La température, la pression et la densité du gaz sont des informations importantes, elles sont déterminées par la distance réduite $R = x/d$, où d est le diamètre de la buse et x est la distance entre la buse et le point d'observation sur l'axe du jet. On utilise la relation suivante [5] :

$$\frac{T(R)}{T_0} = \left(\frac{P(R)}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho(R)}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{N(R)}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M(R)^2}$$

(2-7)

Ou:

- T, P, ρ et N sont respectivement la température, la pression, la densité et le nombre d'atomes par unité de volume *dans* la détente.
- T_0 , P_0 , ρ_0 et N_0 : sont respectivement la température, la pression, la densité et le nombre d'atomes par unité de volume *avant* la détente.

M est le nombre de Mach qui est une fonction de la distance réduite (R) et dont une valeur approchée est [6]:

$$M(R) = 3.3(R)^{(\gamma-1)} - (R)^{(1-\gamma)} \quad (2-8)$$

La vitesse hydrodynamique dans le jet pour une distance réduite R est donnée par la relation suivante [5] :

$$V = M(R) \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{W}} \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M(R)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2-9)$$

En utilisant les équations (2-7) (2-8) et (2-9), on obtient les courbes qui donnent la température, la pression, la densité et la vitesse de jet en fonction de la distance réduit R (Figure 2-3).

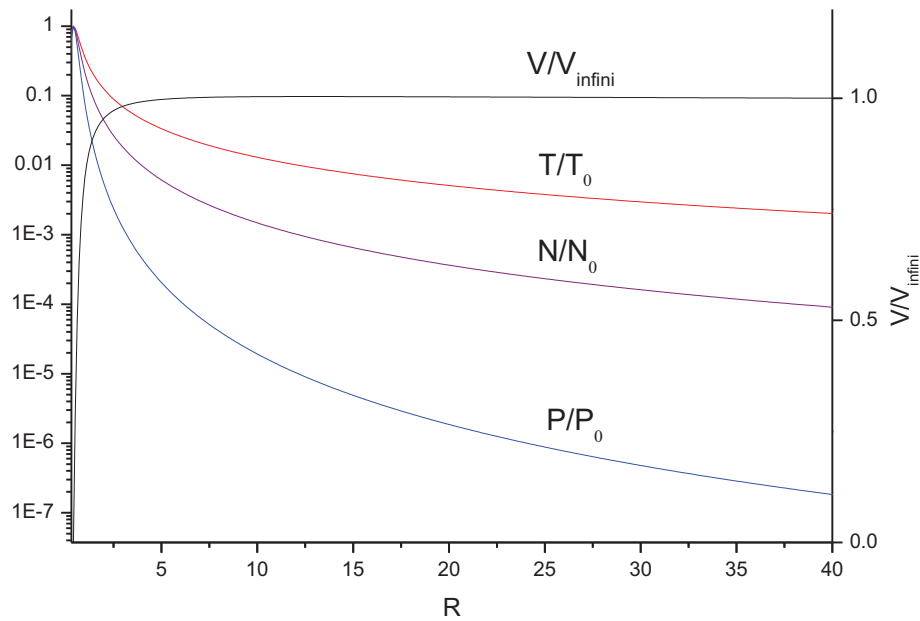


Figure 2-3 : température, pression, densité et nombre d'atomes de gaz porteur en fonction de R pour un jet monoatomique $\gamma=5/3$. On voit que la vitesse hydrodynamique du jet atteint sa valeur maximale pour $R \approx 5$.

On voit que la température, la pression et la densité du gaz décroissent rapidement lorsqu'on s'éloigne de la tuyère. En revanche la vitesse hydrodynamique du gaz porteur atteint sa valeur maximale V_∞ très rapidement ($R \approx 5$).

Pour tracer ces courbes, on a pris une valeur de γ correspondant à un gaz monoatomique alors qu'on fixe un taux d'hydrogène moléculaire de 50 %. On peut se permettre cette approximation parce que les niveaux vibrationnels de la molécule d'hydrogène ne peuvent être

peuplés que pour des températures élevées. On considère alors que sa capacité thermique à basse température est quasi identique à celle d'un gaz monoatomique [7].

2.1.2 Nombre de collisions pour différents gaz porteurs et différentes molécules protonées en fonction de la distance réduite

La décharge électrique est produite à une distance réduite R_d . On fait l'hypothèse que la protonation d'une molécule se fait par collision avec H_3^+ (une seule voie réactionnelle, chapitre I paragraphe 1.3.1), et donc que sa concentration dépend de la densité de H_3^+ formés après la décharge et de la fréquence de collision entre H_3^+ et la molécule neutre. Cette densité décroît en fonction de R (Figure 2-4), et les collisions ont lieu entre R_d et R_∞ , distance à partir de laquelle il n'y a pratiquement plus de collisions. Les molécules protonées vont ensuite se refroidir par collision avec le gaz porteur. Pour déterminer l'énergie interne de la molécule il faut donc connaître le nombre de collisions subies avec le gaz porteur à une distance R .

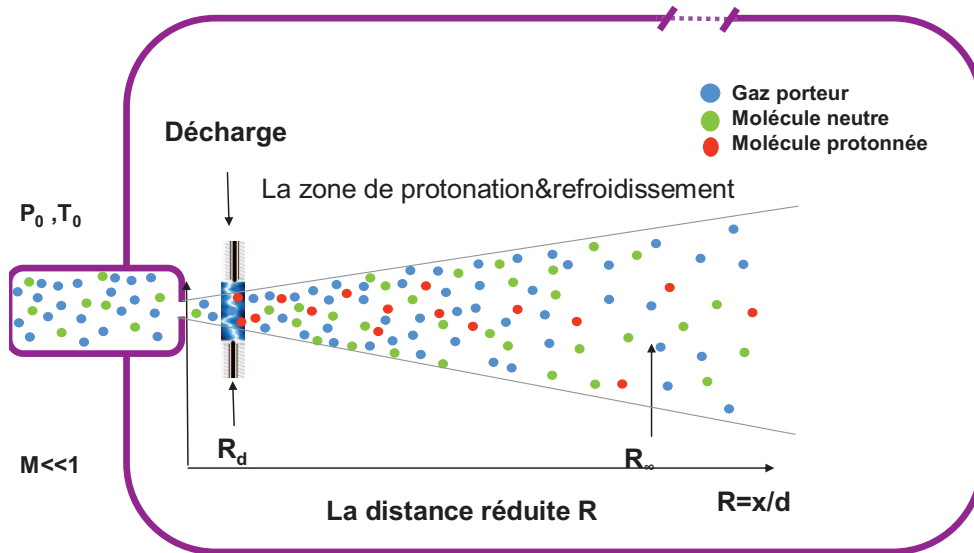


Figure 2-4 : la décharge électrique est produite à une distance réduite R_d , les molécules et le gaz porteur se propagent à une vitesse v provoquant des collisions entre ces deux espèces. Ainsi les molécules protonées se forment à partir des collisions entre les ions H_3^+ formés dans la décharge et les molécules neutres.

Le nombre de collisions subies par une molécule par unité de temps et de volume est donné par la relation suivante :

$$Z(t) = N(t) \times K_{Langevin}$$

(2-10)

Où :

- $N(t)$ est le nombre d'atomes de gaz porteur par unité de volume à l'instant t .

• $K_{Langevin}$ est la fréquence de collision dans le modèle de Langevin (*Langevin reaction rate coefficient*). Elle est donnée par la relation suivante :

$$K_{Langevin} = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (2-11)$$

Avec:

- α : la polarisabilité du neutre.
- μ : la masse réduite de la paire ion-neutre, ($\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$).
- q : la charge de l'ion.

De nombreuses expériences à des températures variant de la température ambiante jusqu'en dessous de 30K confirment la validité de l'équation (2-11) pour la majorité des réactions ions molécules [8].

Le tableau ci-dessous donne les valeurs calculées des fréquences de collision $K_{Langevin}$ pour différents gaz rares [9] et pour deux molécules de masse différente, benzène- H^+ ($C_6H_7^+$, $m=79$ uma) et naphthalène- H^+ ($C_{10}H_8^+$, $m=129$ uma) :

Tableau 2-1: calcul de la fréquence de collision Langevin pour des collisions du benzène protoné et du naphthalène protoné avec différents gaz porteur He, Ar et Kr.

Gaz porteur	Polarisabilité 10^{-24} cm^3	molécule	Masse réduite (uma)	K ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{-10}$
He	0.205	$C_6H_7^+$	3.81	5.41
		$C_{10}H_8^+$	3.88	5.36
Ar	1.641	$C_6H_7^+$	26.55	5.79
		$C_{10}H_8^+$	30.53	5.4
Kr	2.484	$C_6H_7^+$	40.71	5.76
		$C_{10}H_8^+$	50.87	5.15

Pour une durée comprise entre 0 et t, le nombre total de collisions est donné en intégrant (2-10) sur cette durée :

$$Z(t) = K_{\text{Langevin}} \int_0^t N(t) dt \quad (2-12)$$

Il est utile de remplacer la variable t dans l'équation (2-12) par la distance réduite, pour cela on écrit :

$$v = \frac{x}{t} = \frac{d \times R}{t} \Rightarrow dt = \frac{d}{v} dR \quad (2-13)$$

Remplaçant les équations (2-13) dans l'équation (2-12) on obtient le nombre de collisions en fonction de la distance réduite entre R_1 et R_2 :

$$Z(R) = K_{\text{Langevin}} \frac{d}{v} \int_{R_1}^{R_2} N(R) dR \quad (2-14)$$

Pour obtenir le nombre de collisions entre $R = R_d$ et R_∞ , on remplace $N(R)$ par la valeur donnée par les équations (2-7), (2-8):

$$Z(R) = K_{\text{Langevin}} \frac{N_0 d}{v} \int_R^\infty \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} (3.3 R^{-(\gamma-1)} - R^{-(1-\gamma)})^2 \right]^{-1} dR \quad (2-15)$$

N_0 est le nombre d'atomes de gaz porteur par unité de volume dans le jet :

$$N_0 = \frac{P_0}{KT_0} \quad (2-16)$$

K est la constante de Boltzmann

L'équation (2-15) devient :

$$Z(R) = K_{\text{Langevin}} \frac{P_0 d}{KT_0 v} \int_R^\infty \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} (3.3 R^{-(\gamma-1)} - R^{-(1-\gamma)})^2 \right]^{-1} dR \quad (2-17)$$

$Z(R) \rightarrow 0$ quand $R \rightarrow \infty$, (à pression $P = 0$, il n'y a plus de collisions)

Avec les valeurs du Tableau 2-1, et en intégrant l'équation

(2-17) on obtient, en fonction de R , le nombre de collisions subies par le benzène- H^+ et le naphthalène- H^+ dans différents gaz rares

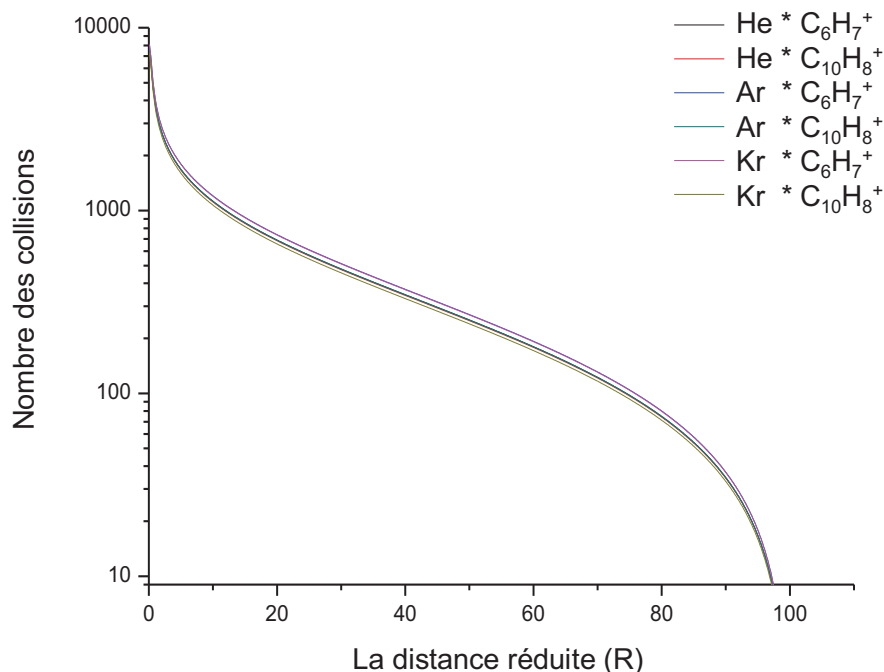


Figure 2-5 : nombre total de collisions en fonction en R pour le benzèneH⁺ et le naphthalèneH⁺ en interaction avec les gaz rares He, Ar et Kr pour une pression initiale P_O de 4 bars.

De la Figure 2-5 on peut déduire que:

- la plupart des collisions ont lieu à petit x/D (≈ 80% des collisions pour R < 15).
- Le nombre de collisions n'est pas très sensible à la nature du gaz porteur ou à celle de la molécule protonée.
- Pour R grand, R > 100 (x = 20 mm) les collisions disparaissent.

2.1.3 La relaxation vibrationnelle des molécules protonées en fonction de la distance réduite

La relaxation vibrationnelle des molécules très excitées fait l'objet de nombreuses études soit expérimentales [10–15] soit théoriques [16] [17]. L'utilisation de résultats théoriques et semi-empiriques exige la connaissance du niveau vibrationnel initial. Cette information n'est pas accessible dans notre expérience. Par contre on peut utiliser les résultats expérimentaux [10] pour modéliser le processus et estimer le refroidissement de notre jet, ainsi que la distribution de l'énergie interne des molécules protonées.

Pour une énergie interne moyenne $\langle\langle E \rangle\rangle$, la collision induit une perte moyenne d'énergie $\langle\langle \Delta E \rangle\rangle$: la valeur de $\langle\langle \Delta E \rangle\rangle$ perdue par collision dépend de plusieurs paramètres, dont :

- a) **L'énergie interne $\langle\langle E \rangle\rangle$ au moment de la collision** : la perte d'énergie par collision n'est pas homogène. En général, elle est liée à l'énergie interne de la

molécule avant la collision; $\langle\langle\Delta E\rangle\rangle$ décroît avec l'énergie interne de la molécule (Figure 2-6).

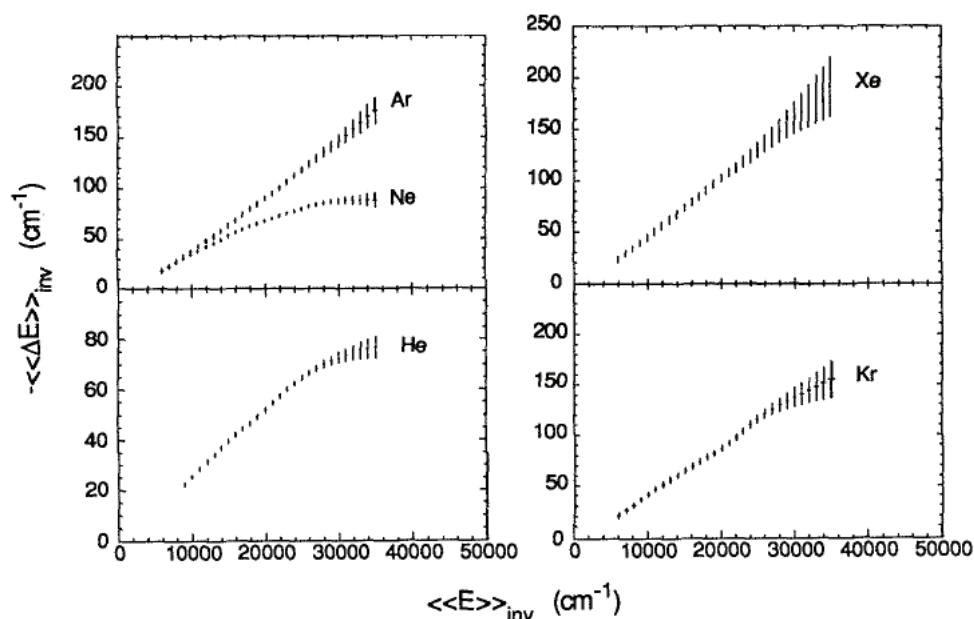


Figure 2-6 : perte moyenne d'énergie par collision du toluène excité à 40300 cm⁻¹ pour différents gaz rares He, Ar, Ne et Xe [10].

- b) **Le gaz porteur** : pour la même molécule, la perte d'énergie interne dépend fortement du partenaire de la collision (Figure 2-6) [10–15]. Par exemple pour une molécule de toluène excitée avec une énergie de 40 000 cm⁻¹, la collision avec un atome d'argon réduit l'énergie interne de 200 cm⁻¹, et celle avec l'hélium de 80 cm⁻¹ [10].
- c) **La molécule elle-même** : la quantité $\langle\langle\Delta E\rangle\rangle$ perdue par collision varie d'une molécule à l'autre [10], [11], [13–15].

Dans la littérature on ne trouve pas d'information sur le refroidissement vibrationnel des molécules protonées, on utilisera, à défaut, les données obtenues de Toselli *et al.* [10] sur le toluène excité à $\approx 40\,000$ cm⁻¹. D'après les courbes de la Figure 2-6 on peut estimer la perte $\langle\langle\Delta E\rangle\rangle$ pour différentes énergies internes de la molécule. Pour une énergie interne initiale de 30000 cm⁻¹ correspondant à l'énergie du naphthalène après protonation, l'énergie interne décroît avec chaque collision comme le montre la Figure 2-7.

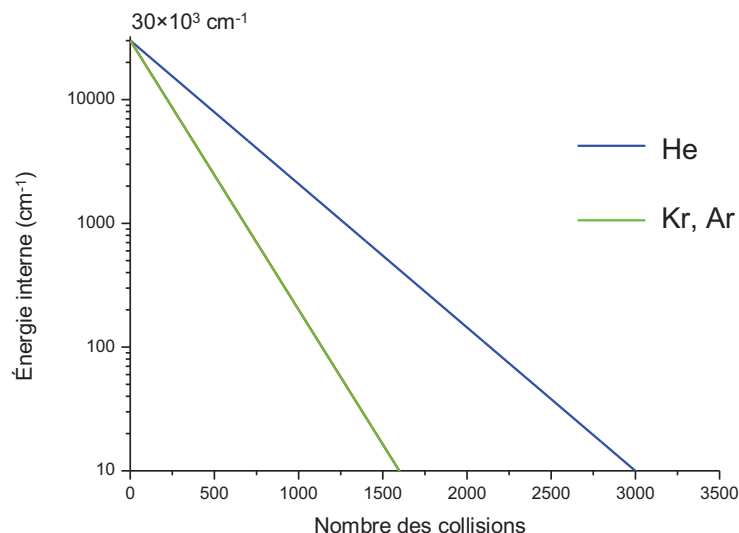


Figure 2-7 : Energie interne de toluène en fonction du nombre de collisions avec les atomes de différents gaz porteurs (He, Ar, Kr).

On notera que :

- Dans le cas de l'argon et du krypton, il faut environ 1600 collisions pour « geler » la molécule, en revanche 3000 collisions sont nécessaires avec l'hélium. Remarque : dans notre travail expérimental on a essayé d'utiliser l'argon et le krypton comme gaz porteur, toutefois la décharge n'était pas stable (loi de Paschen, chapitre I).
- Lorsque la molécule est gelée (10K), les approximations faites dans ce modèle ne sont plus du tout valables.

Le nombre de collisions subies par une molécule dans la détente du jet supersonique dépend de R (équation 2.17), et donc son énergie interne varie en fonction de la distance « réduite » à laquelle la molécule est protonée est formée. Cette variation de l'énergie interne avec la distance « réduite », est donnée sur la (Figure 2-8) pour différents gaz.

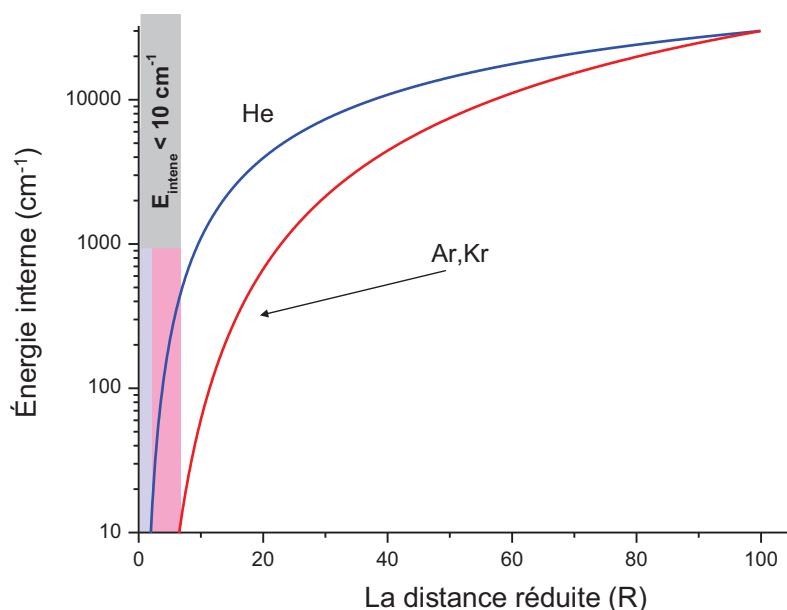


Figure 2-8 : Energie interne des molécules protonées en fonction de la distance réduite à laquelle elles ont été protonées (Energie interne initiale $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Plus les molécules sont formées tardivement dans l'expansion plus elles auront une énergie interne élevée.

Les valeurs de l'énergie interne marquées en bleu pour l'hélium et en rouge pour l'argon et le krypton correspondent à la congélation de la molécule (seulement les modes fondamentaux vibrationnels sont actifs).

Le nombre de molécules protonées formées en fonction de R dépend du nombre de collisions avec H_3^+ dont la densité est supposée grande devant celle de la molécule. Donc finalement, la distribution de la densité des molécules protonées en fonction de R est proportionnelle à l'intégrale de l'équation

(2-17) de R_d à R_∞ ($R_\infty \approx 100$ distance à laquelle il n'y a plus de collisions) (Figure 2-9).

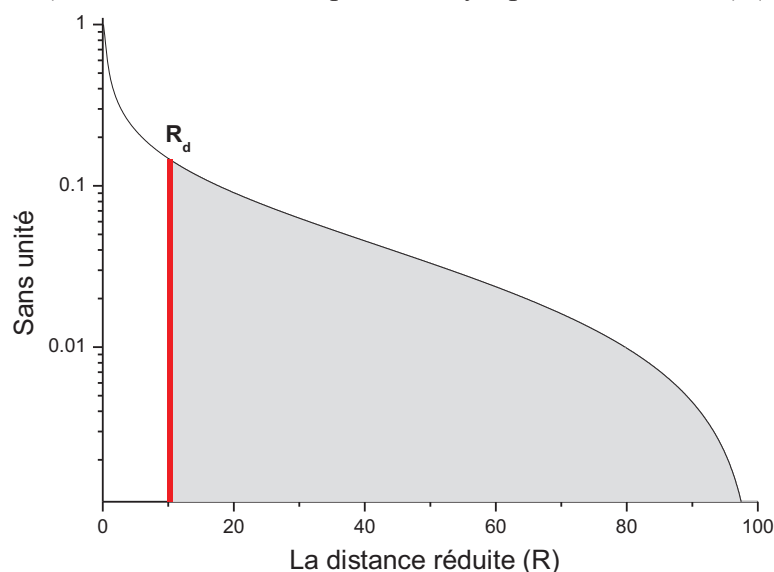


Figure 2-9 : la superficie en gris donne la distribution de la quantité de molécules protonées formées en fonction de la distances réduites de la décharge R_d .

Les molécules protonées sont formées à différentes valeurs de la distance réduite. Connaissant aussi la dépendance du nombre de collisions subies par chaque molécule avec cette distance (Figure 2-5), on obtient la distribution du nombre de molécules en fonction de leur énergie interne. Les deux distributions des Figure 2-7 et Figure 2-9, nous permettent de tracer ces distributions pour différente valeur de R_d dans le cas de collisions avec les atomes d'argon :

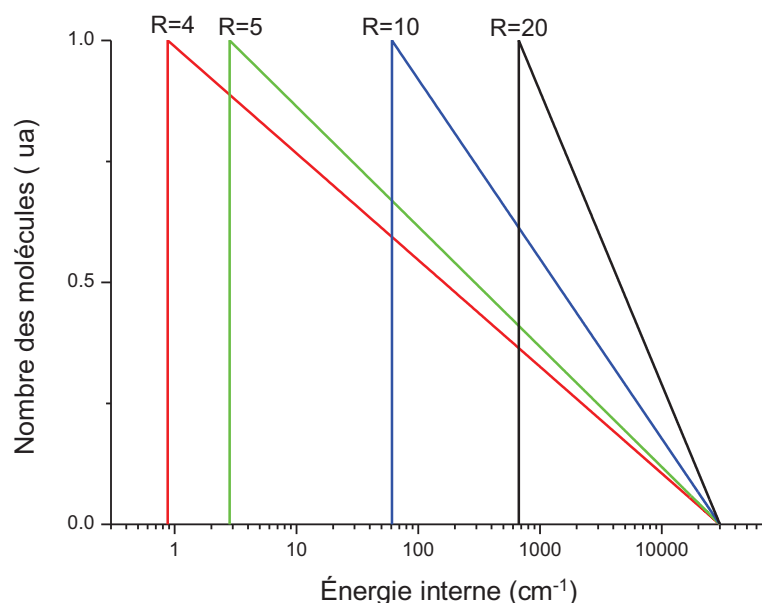


Figure 2-10 : Distribution du nombre de molécules dans un jet d'argon en fonction de leur énergie interne pour différentes valeurs de R (4, 5, 10 et 20).

Les distributions de la Figure 2-10 montrent que la proportion de molécules froides dans le faisceau est importante, mais il existe toujours une quantité des molécules chaudes (Figure 2-11).

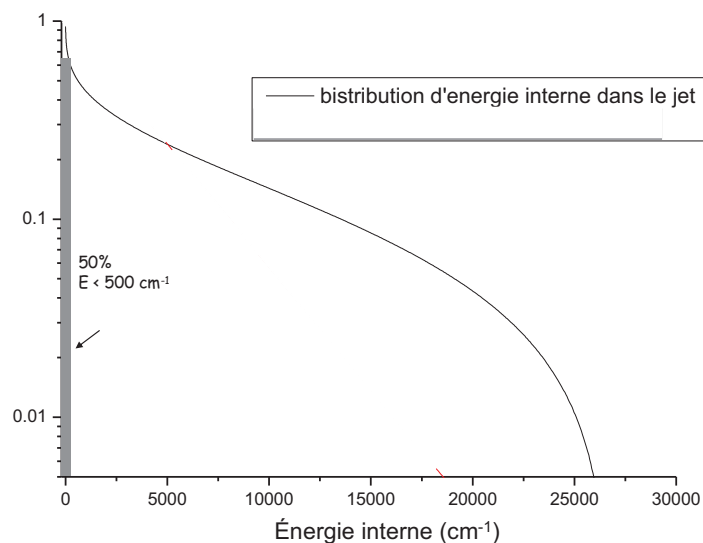


Figure 2-12: Distribution du nombre de molécules dans un jet d'argon en fonction de leur énergie interne

R=10.

La quantité de molécules froides est suffisante pour permettre d'en faire la spectroscopie et les molécules très chaudes présentes en grande quantité n'apparaîtront que comme un fond quasi-continu au dessous du spectre dû aux molécules froides (Figure 2-14).

2.1.4 Conclusion

Cette étude comporte les **approximations** importantes suivantes:

- On ne connaît pas, pour une molécule protonée donnée, la dépendance de $\langle\langle\Delta E\rangle\rangle$ en fonction de $\langle\langle E\rangle\rangle$.
- Dans l'expérience réelle, on utilise aussi de l'hydrogène. Son comportement pour la relaxation vibrationnelle est différent (dans la littérature il semble que l'hydrogène soit plus efficace pour refroidir les molécules de grande énergie interne [15], En revanche, il l'est beaucoup moins pour les petites valeurs de $\langle\langle E\rangle\rangle$. .
- On ne connaît pas la concentration de H_3^+ formés au moment de la décharge électrique.
- La distance R_d à laquelle la décharge a lieu n'est pas fixe, elle peut varier autour d'une valeur moyenne (une variation $\Delta R = \pm 4$ pour $\Delta x = \pm 1$ mm par exemple), cela génère une grande incertitude dans la distribution en énergie.

Par contre cette étude a pu montrer que :

- Le nombre de collisions est quasiment indépendant du gaz rare utilisé et de la molécule étudiée.

- Certains gaz rares comme l'argon et le krypton sont plus efficace pour le refroidissement.
- Plus on approche la décharge électrique du jet de la tuyère, plus la distribution se déplace vers les basses températures.
- Le signal observé doit être la superposition d'un signal dû aux molécules froides et d'un fond continu dû à des molécules chaudes et même très chaudes.

2.2 Etude expérimentale des paramètres importants pour la production d'un faisceau moléculaire froid

Dans cette étude on essaye de caractériser les paramètres expérimentaux qui sont critiques et ont une grande influence dans la générations ions froids :

- **le temps d'ouverture de la vanne** : il détermine la quantité de gaz injectée dans l'enceinte à vide, donc la valeur de P_b qui dépends aussi du débit de pompage de l'enceinte. L'équation (2-1) montre que la distance du disque de Mach diminue si P_b augmente. P_b ne doit pas dépasser 2.10^{-4} mbar, parce que cette pression correspond à une distance de Mach de 0.15 m, là ou se trouve le spectromètre de masse.
- **Plus la décharge est forte**, plus on produit d'espèces protonées, mais plus on chauffe le milieu. Il faut donc se limiter à une valeur raisonnable qui permet d'obtenir un nombre suffisant des molécules protonées tout en n'injectant pas trop d'énergie au milieu.
- On doit être attentif à bien **centrer la partie froide du faisceau sur le point de focalisation du laser**.

Méthodologie :

On a évalué le rapport entre le nombre d'ions froids et chauds dans le faisceau pour bien caractériser les paramètres principaux et leurs influences sur la température des molécules. On a, pour cela, pris comme référence la transition 0-0 de benzaldéhyde protoné à 426.6 nm [9] et on a exploré cette transition avec un laser pour vérifier que les molécules sont froides (Figure 2-13).

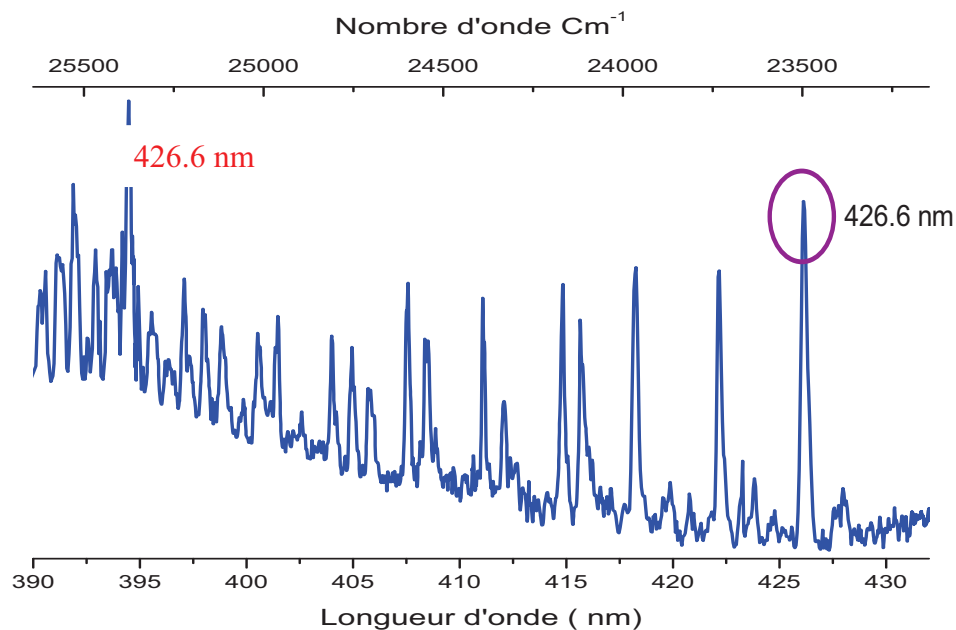


Figure 2-13 : Spectre de photofragmentation du benzaldéhyde protoné dans les meilleures conditions expérimentales (pour la température, voir plus loin) : dans le spectre ci-dessus le fond a été soustrait.

On remarque que le spectre de cette transition (Figure 2-14) est superposé à un fond d'absorption, qui est l'empreinte spectroscopique des molécules chaudes dans le faisceau moléculaire [19], [20]. En revanche, l'amplitude des raies d'absorption est proportionnelle au nombre de molécules froides dans le faisceau moléculaire.

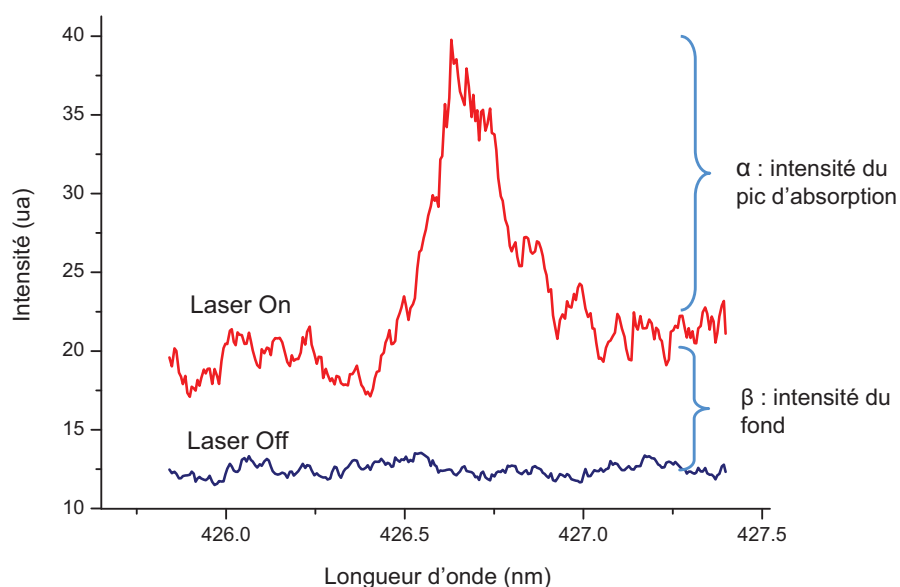


Figure 2-14 : La courbe rouge correspond au signal d'absorption de la transition 0-0 du benzaldéhyde protoné, le fond présente l'absorption des molécules chaudes, le courbe bleue est le spectre sans laser qui correspond au bruit électronique de l'expérience.

Pour faciliter la caractérisation de la température du faisceau moléculaire, on définit trois paramètres :

- α l'intensité du pic d'absorption : il donne des informations sur la quantité de molécules froides dans le faisceau moléculaire.
- β l'intensité du fond qui est proportionnelle au nombre de molécules chaudes.
- $\gamma = \alpha / \beta$.

Par la suite on va étudier le spectre de la transition 0-0 du benzaldéhyde en fonction des conditions expérimentales qui déterminent le refroidissement des molécules. On discutera l'influence des trois paramètres α , β et γ , sachant que les conditions expérimentales optimales pour obtenir un faisceau moléculaire froid correspondent à des valeurs maximales de α , γ , et minimales de β .

Paramètres fixes :

Dans cette étude, certains paramètres sont fixes, comme le mélange de gaz utilisé et sa pression $P_0 = 4$ bars, la diamètre de la buse de jet $200 \mu\text{m}$, la distance entre la décharge électrique et la vanneetc. Bien sûr, ces paramètres peuvent être changés. Dans notre démarche expérimentale on a commencé par chercher les valeurs optimales.

2.2.1 La durée d'ouverture de la vanne

Comme on l'a déjà mentionné, la durée d'ouverture de la vanne est un des paramètres essentiels pour créer un faisceau moléculaire froid. On augmente alors la durée d'ouverture de la vanne de $100 \mu\text{s}$ à $150 \mu\text{s}$. La variation correspondante des paramètres α (courbe rouge), β (courbe bleu) et γ (courbe verte) sont représentées sur la Figure 2-15

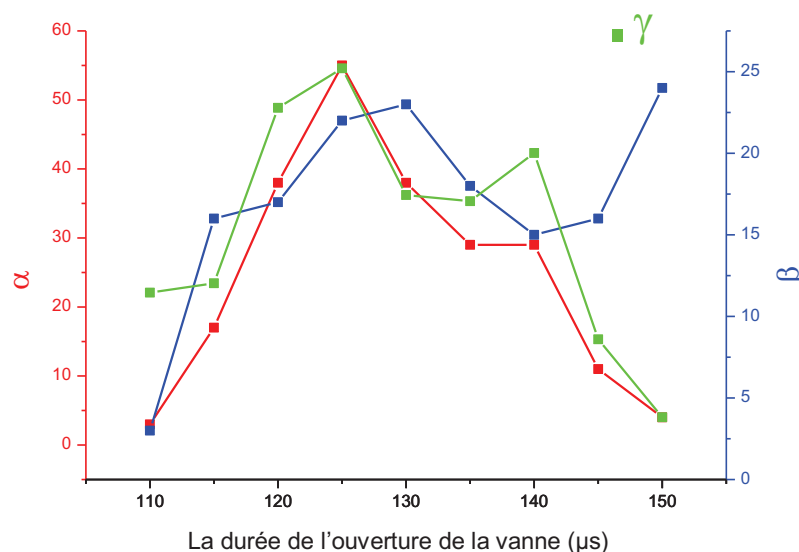


Figure 2-15 : les trois paramètres α , β et γ pour différentes durées d'ouverture de la vanne.

On remarque que pour une durée d'ouverture comprise entre 100 μs et 110 μs , les molécules sont chaudes, à partir de 110 μs des molécules froides apparaissent jusque 145 μs , avec un maximum pour 125 μs , par contre pour une durée de 150 μs notre faisceau moléculaire est à nouveau chaud. L'explication est la suivante :

- Pour une durée de moins de 110 μs , la quantité de gaz porteur est faible, il n'y a pas assez des collisions pour refroidir les molécules.
- Pour une durée comprise entre 110 μs et 145 μs , on commence à observer la signature spectroscopique des molécules froides. Dans cette région, on a assez de collisions pour refroidir les molécules, et le débit des pompes à vide est suffisant pour assurer une bonne pression résiduelle.
- Pour des durées supérieures à 145 μs , la pression résiduelle augmente, on travaille hors de la zone de silence, et les molécules sont chaudes [4], [21].

Dans le paragraphe suivant on étudiera la forme du faisceau de gaz porteur et du faisceau d'ions pour différents temps d'ouverture de la vanne, ce qui aidera à mieux comprendre le rôle de ce temps.

2.2.2 Forme du signal des particules neutres et des molécules froides en fonction de la durée d'ouverture de la vanne

Avec notre système de détection qui permet d'obtenir la forme du faisceau de gaz porteur (ce système est expliqué dans le chapitre précédent), on a enregistré le signal de particules neutres (H_2 , He et benzaldéhyde neutre) pour différentes durées d'ouverture de la vanne (Figure 2-16). Il nous reste à trouver la corrélation entre ce signal et la température des molécules.

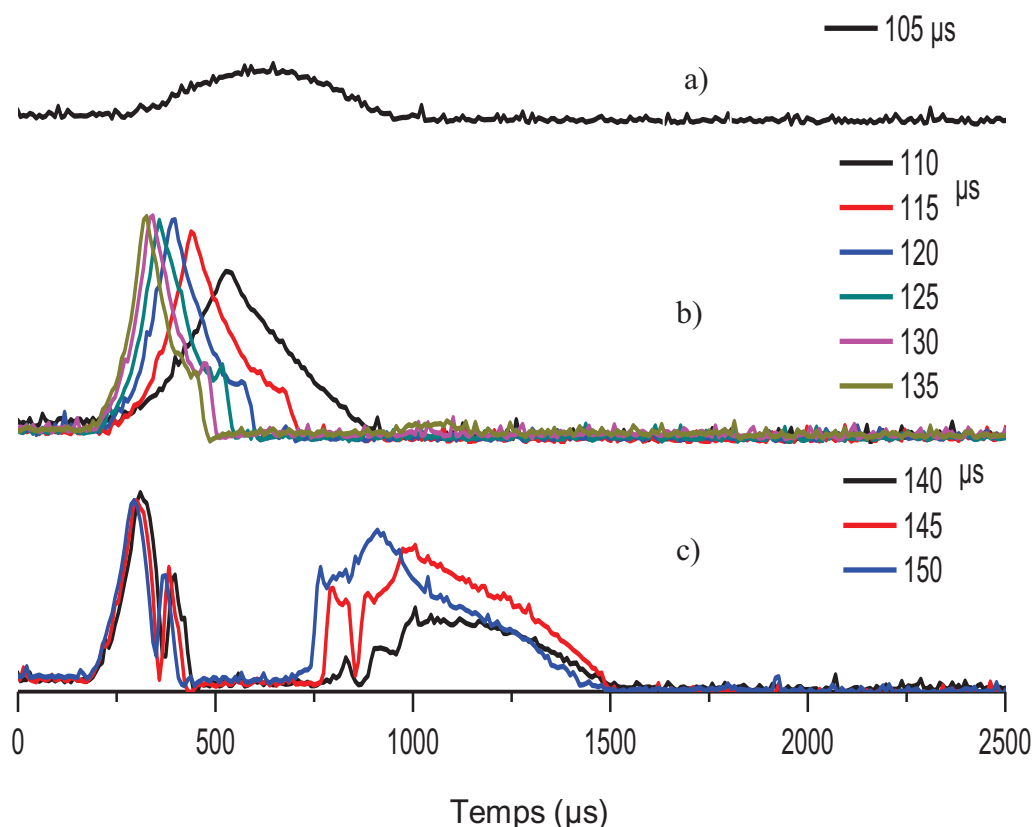


Figure 2-16 : Forme du faisceau de gaz porteur pour différents temps d'ouverture de la vanne. a) 105 μ s. b) 110 – 135 μ s c) 140 – 150 μ s.

On peut classer les temps d'ouverture en trois groupes:

1- Temps d'ouverture de vanne court (105 μ s) : il n'y a pas de molécules froides dans le faisceau moléculaire ($\alpha = 0$). La Figure 2-16-a nous montre la forme de jet pour cette ouverture, on remarque que la quantité de gaz est faible, il est temporellement très étalé.

2- Temps d'ouverture entre 110 μ s et 135 μ s : le faisceau moléculaire contient des molécules froides (Figure 2-15) avec un optimum pour un temps de 125 μ s. Plus le temps d'ouverture est grand, plus le signal est étroit (Figure 2-16-b).

3- Temps d'ouverture entre 135 et 150 : on remarque sur la Figure 2-15 la diminution du paramètre α et l'augmentation du paramètre β . A 150 μ s $\alpha = 0$ et β est maximum (Figure 2-15). Quant au signal du gaz porteur (Figure 2-16-c), on remarque qu'il est étroit pour les petits temps, mais qu'il est suivi par une composante étalée : la vanne s'ouvre deux fois, ce qui fait augmenter la pression résiduelle P_b .

Ces résultats suggèrent la conclusion suivante : Pour un faisceau avec une largeur temporelle courte (250 ~ 500 μ s) le faisceau a un profil étroit et contient des molécules froides ($\alpha > 0$). Pour une durée temporelle plus longue (supérieure à ~ 500 μ s) toutes les molécules sont chaudes.

2.2.3 Signal d'ions pour différents temps d'ouverture de la vanne

Nous avons aussi étudié l'évolution du signal d'ions en fonction de la durée d'ouverture de la vanne. Le profil du signal d'ions est montré sur la Figure 2-17-a dans le cas où le faisceau moléculaire contient des molécules froides ($\alpha \neq 0$) et sur la Figure 2-17-b dans le cas où le faisceau moléculaire est chaud ($\alpha = 0$)

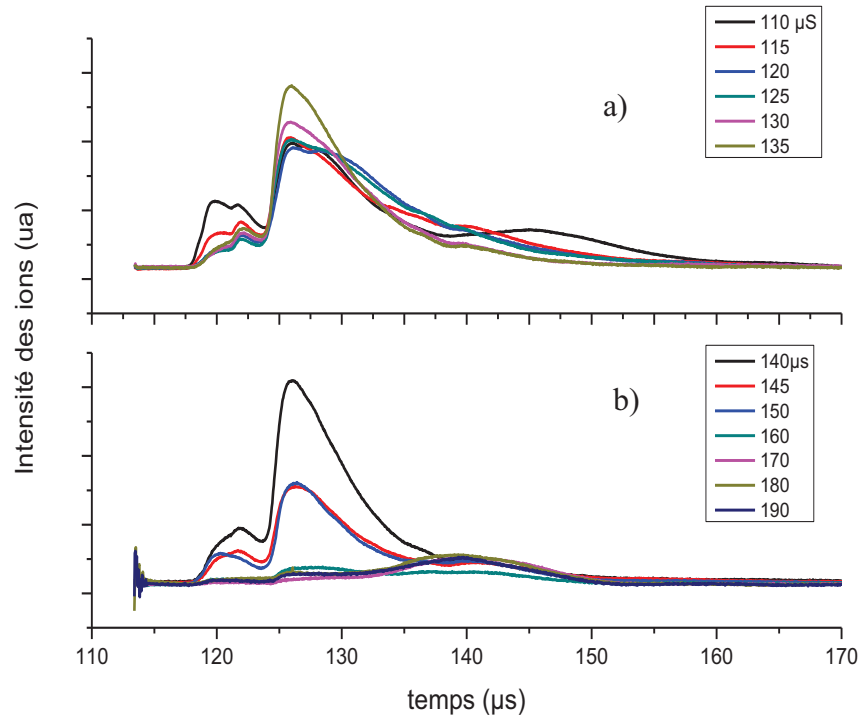


Figure 2-17 : Profil temporel du faisceau d'ions en fonction de différents temps d'ouverture de la vanne, l'origine du temps ($t=0$) est le déclenchement de la décharge

On peut en déduire que dans le cas de la détection des ions, on ne trouve pas une forte corrélation entre le signal ionique et la température des molécules, contrairement au cas de la détection des neutres, au moins pour des durées $< 150 \mu s$. Par contre pour les durées plus longues, de $160 \mu s$ à $190 \mu s$, le signal diminue fortement et s'étale sur un long temps. Dans cette région le signal des ions permet de connaître la température des molécules.

Remarque : À partir de ces courbes on peut calculer la vitesse des ions, pour la distance de 31 cm, distance entre la décharge et le détecteur 3 (voir chapitre précédent). Ce temps est de $126.5 \mu s$, ce qui correspond à une vitesse de 2400 ms^{-1} , proche de 2435 ms^{-1} , vitesse du jet calculée théoriquement.

2.2.4 Durée entre l'ouverture de la vanne et le déclenchement de la décharge

On peut se poser la question suivante : quel est le meilleur moment pour déclencher la décharge après l'arrivée du jet. Pour cela, on enregistre comme dans le cas précédent les paramètres α , β et γ en fonction de la différence de temps entre l'ouverture de la vanne et la décharge électrique (Figure 2-18).

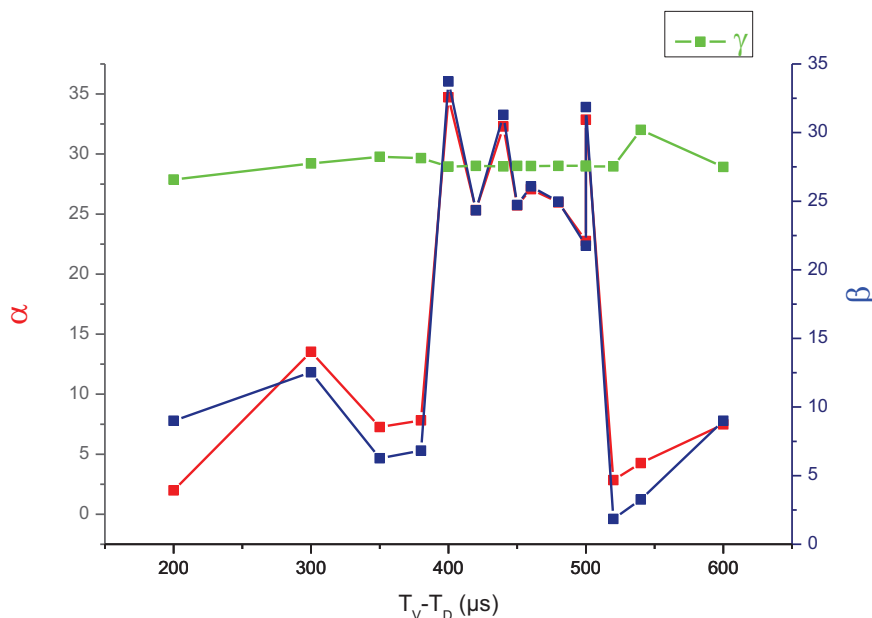


Figure 2-18 : les paramètres α , β et γ en fonction de la durée temporelle entre l'ouverture de la vanne et la décharge électrique.

On remarque que γ est constant sur toute la région temporelle de 200 μs jusqu'à 600 μs . ce qui signifie que le temps entre l'amorçage de la décharge et l'ouverture de la vanne n'a pas d'influence sur le refroidissement des molécules. Par contre les paramètres α et β commencent à augmenter vers 400 μs puis décroissent à partir de 500 μs . S'intéressant au nombre d'ions générés, on peut dire que la décharge fonctionne bien entre 400 μs et 500 μs .

On retrouve cette zone (en violet) sur le signal du gaz porteur (Figure 2-19), zone dans laquelle la décharge est la plus efficace (la tension appliquée est -4.5 kV).

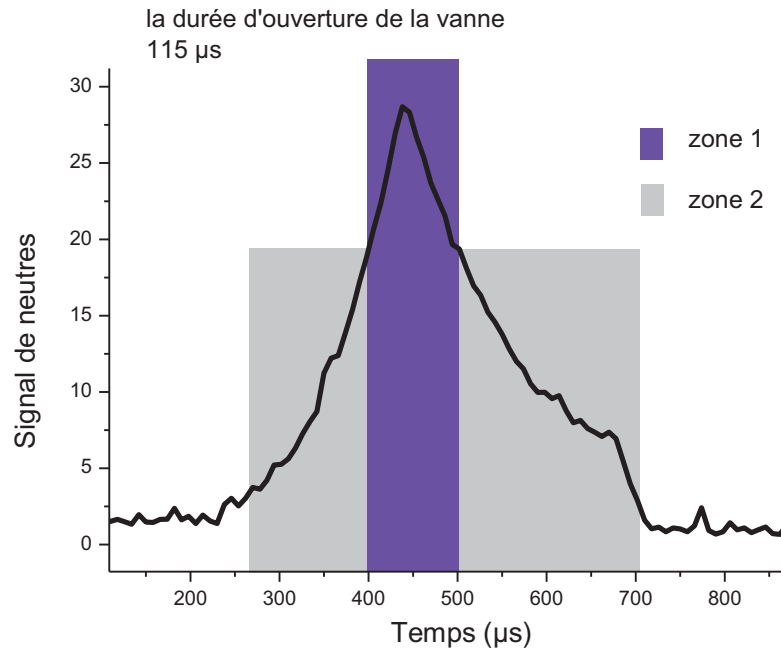


Figure 2-19 : Signal enregistré sur le détecteur 3 pour une durée d'ouverture de la vanne de 115 µs.

2.2.5 Tension appliquée à la décharge

La tension utilisée pour déclencher la décharge électrique varie entre 0 et - 8 kV. Cette décharge est une source de réchauffement important et il est intéressant de trouver la tension permettant à la fois d'avoir un nombre optimal de molécules protonées et une température la plus basse possible. La Figure 2-20 montre les paramètres α , β et γ pour plusieurs valeurs de la tension appliquée.

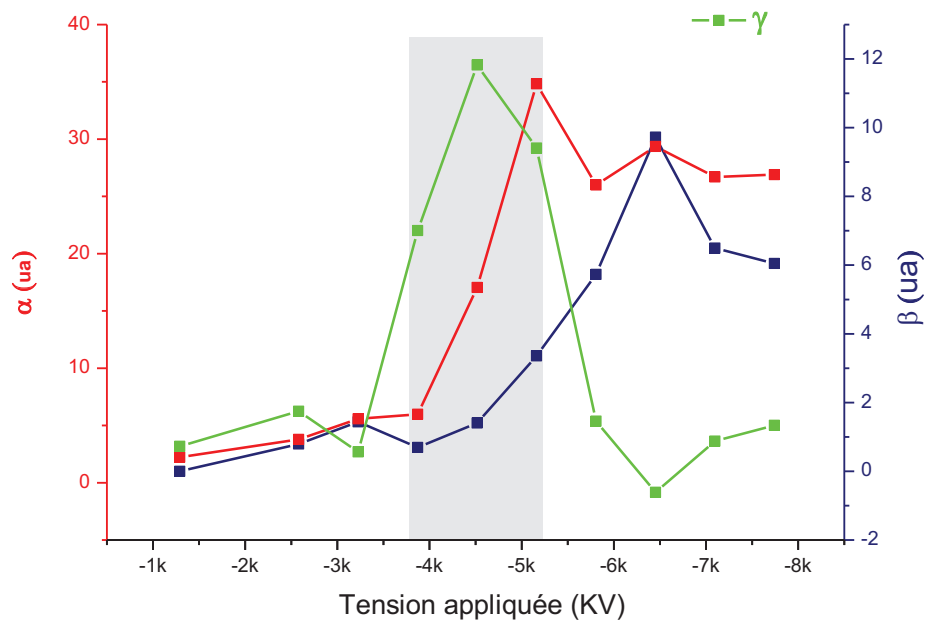


Figure 2-20 : Paramètres α , β et γ en fonction de la tension appliquée à la décharge.

On peut en déduire les conclusions suivantes :

1. Le seuil pour déclencher la décharge est de 4 kV.
2. γ est maximum entre 4 kV et 5 kV.
3. Augmenter la tension au delà de 5kV produit plus de molécules chaudes, mais ne permet pas d'augmenter la quantité des molécules froides.

2.2.6 Délai entre le déclenchement de la décharge et de l'extraction

Si on examine la variation du signal d'ions avec la différence de temps entre la décharge et l'extraction (Figure 2-22), on trouve que le maximum de signal ionique se produit pour un temps de 124 μ s, temps qui correspond au parcours des ions depuis la décharge jusqu'au spectromètre de masse. Le paquet ionique s'étale sur 15 μ s.

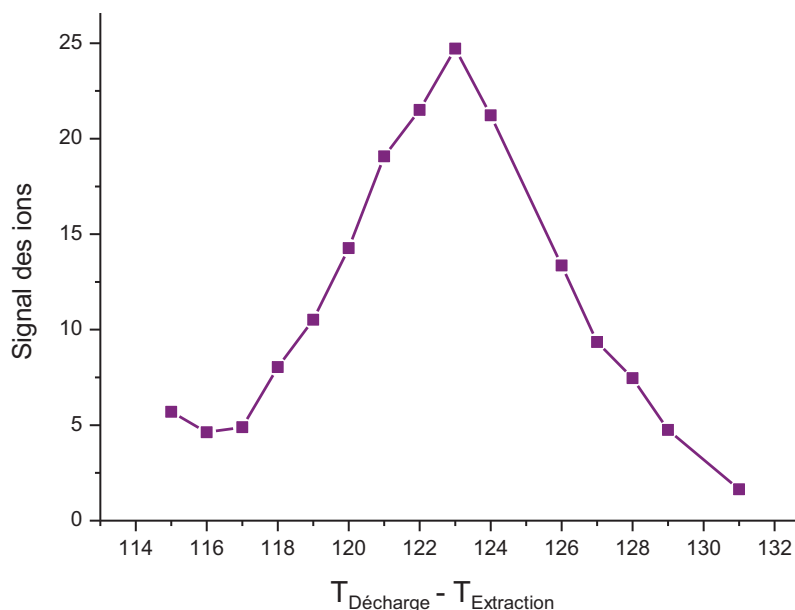


Figure 2-21 : Le signal d'ions en fonction de temps d'extraction.

La dépendance des paramètres α , β et γ avec la différence de temps entre la décharge et l'extraction est présentée sur la Figure 2-22

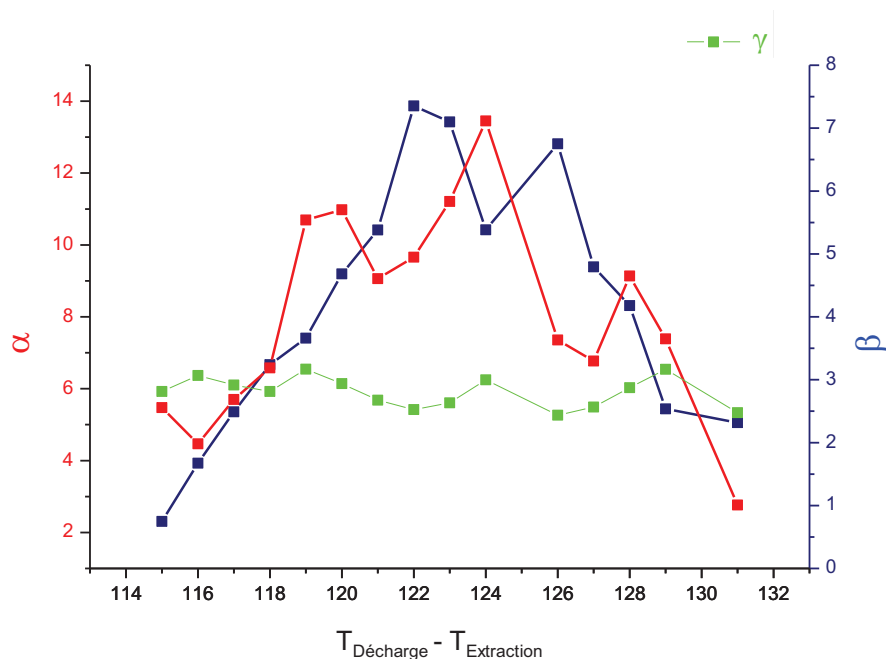


Figure 2-22 : le temps entre la décharge et l'extraction

Le temps qui correspond à la production maximale de molécules froides et chaudes est le même que celui correspondant au maximum du signal ionique. On en déduit que la proportion entre particules froides et chaudes est homogène dans le faisceau moléculaire.

2.3 Bibliographie du chapitre II

- [1] A. Kantrowitz and J. Grey, "No Title," *Sci. Instrum*, vol. 22, p. 328, 1951.
- [2] R. C. and A. Lebehot, "*Rarefied Gas Dynamics, 9th Symposium Vol II.* .
- [3] R. Campargue, "Historical Account And Branching To Rarefied Gas Dynamics Of Atomic and Molecular Beams, A Continuing And Fascinating Odyssey Commemorated By Nobel Prizes Awarded To 23 Laureates In Physics And Chemistry," *AIP Conference Proceedings*, vol. 762, no. 1, pp. 32-46, 2005.
- [4] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, "Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets," *Accounts of Chemical Research*, vol. 10, no. 4, pp. 139-145, Apr. 1977.
- [5] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1. Oxford University Press, 1988, pp. 14-53.
- [6] R. Campargue, "Thèse Paris 19."
- [7] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1. Oxford University Press, 1988, pp. 14-53.
- [8] B. R. Rowe, *Rate Coefficients in Astrochemistry*. Kluwer, Dordrecht: , 1988, p. 135.
- [9] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 84TH edition.* .
- [10] B. M. Toselli, J. D. Brenner, M. L. Yerram, W. E. Chin, K. D. King, and J. R. Barker, "Vibrational relaxation of highly excited toluene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 1, p. 176, 1991.
- [11] L. a. Miller and J. R. Barker, "Collisional deactivation of highly vibrationally excited pyrazine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 4, p. 1383, 1996.
- [12] J. R. B. Michel J. Rossi, Jack R. Pladziewicz, "Energy-dependent energy transfer: Deactivation of azulene (So, E Vlb) by 17 collider gasesa)," *J. Chem. Phys.*, vol. 78, no. February, p. 6695, 1983.
- [13] P. R. K. and M. T. Bowers, "Collisional deactivation of vibrationally excited N_2^+ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 3, p. 2634, 1984.
- [14] G. Y. Chung and R. W. Carr, "Energy dependence of collisional deactivation of highly vibrationally excited ethylcycloheptatriene," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 11, pp. 2831-2837, May 1987.

- [15] M. L. Yerram, J. D. Brenner, K. D. King, and J. R. Barker, "Collisional deactivation of highly vibrationally excited benzene pumped at 248 nm," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 16, pp. 6341-6350, Aug. 1990.
- [16] R. Schwartz and Z. Slawsky, "Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases," vol. 20, no. 1936, pp. 1591-1599, 1952.
- [17] J. R. LAKOWICZ, Ed., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, vol. 5. Kluwer Academic Publishers.
- [18] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Juvet, "Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde.," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 48, pp. 11479-86, Dec. 2009.
- [19] O. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo, "Electronic Spectroscopy of Cold, Protonated Tryptophan and Tyrosine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 9, pp. 2816-2817, Mar. 2006.
- [20] T. R. Rizzo, J. a. Stearns, and O. Boyarkin, "Spectroscopic studies of cold, gas-phase biomolecular ions," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 481-515, Jul. 2009.
- [21] R. Campargue, "Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular Beams in Free-Jet Zones of Silence," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 88, no. 20, pp. 4466-4474, Sep. 1984.

3 Chapitre III

Molécules polycycliques aromatiques protonées

Sommaire

3	CHAPITRE III	87
	Introduction:	89
	La nature des orbitales des molécules protonées	90
3.1	Calculs ab-initio	91
3.1.1	Calculs dans l'état fondamental	92
3.1.2	Calculs des états excités	92
3.1.3	Calculs de vibrations	92
3.1.4	Les bases d'orbitales	93
3.1.5	Valeurs mesurées et calculée de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour différentes molécules	94
3.1.6	Remarques:	95
3.2	Molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires	95
3.3	Benzène protoné	96
3.3.1	Transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$	97
3.3.2	Étude théorique, croisement de S_1 avec l'état fondamental	99
3.3.3	Benzène protoné dans une matrice de néon	99
3.4	Dimère de benzène protoné	100
3.4.1	L'isomère le plus stable	101
3.4.2	Spectre d'absorption	102
3.4.3	Calculs <i>ab-initio</i> du premier état excité	103
3.4.4	Transfert de charge	104
3.4.5	Origine du décalage spectral vers le rouge	105
3.5	Naphtalène protoné	106
3.5.1	L'isomère le plus stable	106
3.5.2	Le spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$	107
3.5.3	Calculs <i>ab-initio</i>	108
3.5.4	Analyse des vibrations	108
3.5.5	Comparaison avec les vibrations du naphtalène neutre	110
3.5.6	Transfert de charge	112
3.5.7	L'affinité protonique	113
3.5.8	Isomère C_β	114
3.6	L'Anthracène protoné	114
3.6.1	La géométrie la plus stable	115
3.6.2	Spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$	116
3.6.3	Analyse des vibrations de l'anthracène protoné	118
3.6.4	Comparaison avec les modes vibrationnels actifs dans la molécule neutre	119
3.7	Le tétracène protoné	121
3.7.1	La géométrie la plus stable	121
3.7.2	Le spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$	122
3.7.3	Calculs <i>ab-initio</i>	122
3.7.4	Analyse des vibrations du tétracène protoné	123
3.7.5	Comparaison avec les vibrations de la molécule neutre	124
3.7.6	Comparaison des transitions dans les molécules neutres et protonées, origine du décalage vers le rouge	124
3.8	Bibliographie du chapitre III	127

3.9	Publications concernant chapitre III	131
3.9.1	Article 1	131
3.9.2	Article 2	131
3.9.2.1	Informations Supplémentaires de l'article 2	131
3.9.3	Article 3	131
3.9.3.1	Informations Supplémentaires de l'article 3	131

Introduction:

Notre installation expérimentale a permis d'enregistrer les spectres de photofragmentation de différentes molécules protonées (les résultats sont présentés dans les chapitres III, IV et V). Tous les spectres obtenus concernent la première transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ spécifique à chaque molécule. Certains spectres sont résolus vibrationnellement (Figure 3-1-a). Pour d'autres molécules le spectre d'absorption ne présente pas de progression vibrationnelle au seuil de transition (Figure 3-1-b).

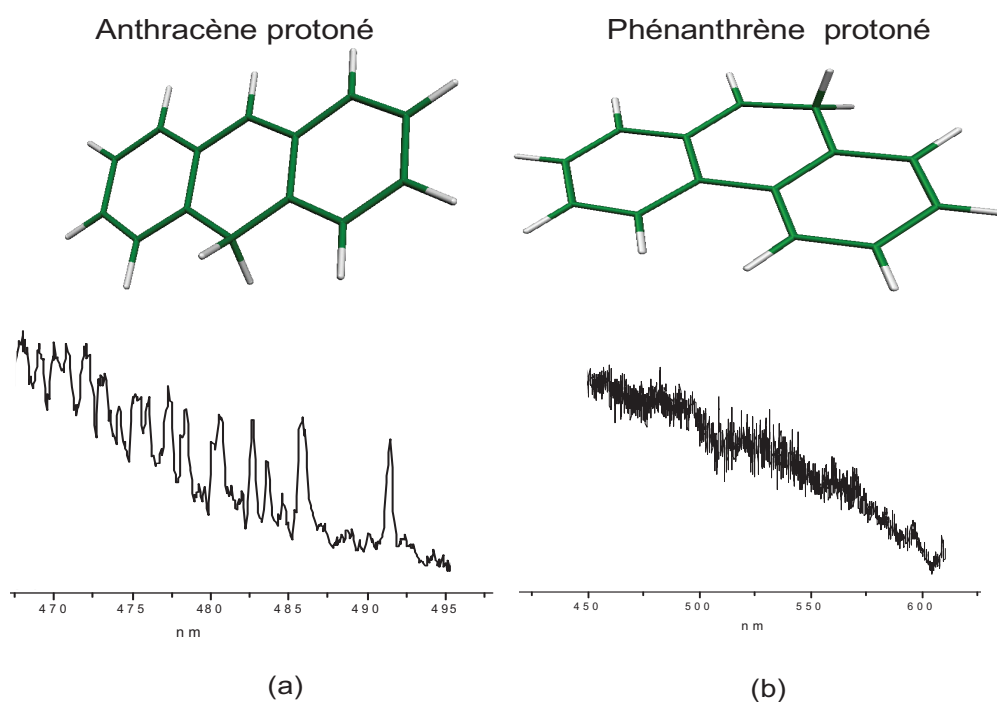


Figure 3-1: Spectres d'absorption de la première transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$. a) L'anthracène protoné présente une structure vibrationnelle. b) le phénanthrène protoné ne présente pas de structure vibrationnelle.

On a choisi de regrouper les molécules étudiées en quatre familles :

- Les molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires, benzène, naphthalène, anthracène, tétracène, pentacène, dont on va parler dans ce chapitre.

b) Les molécules polycycliques aromatiques protonées non linéaires, fluorène, phénanthrène, pyrène qui seront traitées dans le chapitre IV.

c) Les molécules protonées contenant un « hetero » atome, le benzaldéhyde, le salicyaldéhyde, le 1-naphthol et 2-naphthol, l'indole et l'aniline dont l'étude fera l'objet du chapitre V).

d) La quatrième et dernière famille concerne les agrégats protonés : dimère de benzène, naphthalène (H₂O)_n, n=1,2,3. naphthalène (NH₃)_n, n=1,2,3, benzaldéhyde (Ar , N₂) qu'on verra dans le chapitre VI.

Nous allons étudier la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ de ces molécules, et montrer que pour presque toutes les molécules étudiées, ces transitions sont décalées vers le rouge par rapport à celles de leurs parents neutres, qui absorbent souvent dans l'UV. Une seule exception a été observée, l'aniline protoné, son absorption est décalée vers le bleu par rapport à l'aniline neutre, (voir chapitre V).

La nature des orbitales des molécules protonées

Les molécules aromatiques protonées sont des molécules à couches électroniques complètes, la dernière orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est remplie et l'état fondamental est un singulet. L'excitation optique conduit le plus souvent à transférer un des électrons de l'HOMO vers une orbitale vide plus élevée en énergie (Figure 3-2), souvent vers l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Dans le cas des molécules radicalaires cationiques, la dernière couche électronique est ouverte et des transitions peuvent donc s'effectuer entre une orbitale interne et l'HOMO, ces transitions sont plus basse en énergie et donc se situent dans l'infrarouge ou dans le visible (Figure 3-2).

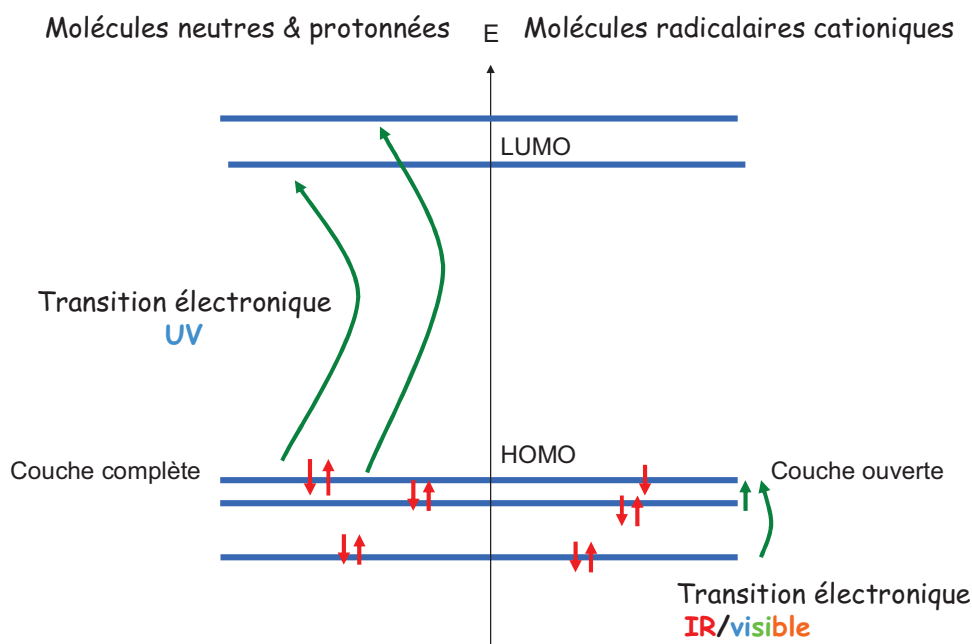


Figure 3-2 : pour les molécules neutres et protonées les transitions vers le premier état excité sont souvent dans l'UV, par contre pour les molécules à couche ouverte ces transitions peuvent être dans l'infrarouge ou dans le visible.

On notera que si les molécules sont protonées, les transitions s'effectuent souvent entre la HOMO et la LUMO mais la transition électronique est très fortement abaissée par rapport à celle de leur parents neutres ce qui est dû au changement profond de la nature des orbitales (comme on va le voir dans la suite de ce chapitre).

3.1 Calculs *ab-initio*

Grâce aux méthodes *ab-initio* de chimie quantique on peut connaître certaines propriétés des molécules protonées telles leur géométrie, les niveaux d'énergie des transitions électronique etc.... Ces méthodes permettent de calculer l'énergie de l'état fondamental et des états excités, et d'optimiser leurs géométries. On peut aussi calculer l'énergie des transitions $S_n \leftarrow S_0$ ($n=1, 2, 3...$) vers les états excités et les modes de vibration dans un état électronique donné. Un des intérêts majeurs que permettent ces calculs est de localiser la région spectrale dans laquelle se trouve la transition électronique, et ainsi de choisir le laser le mieux adapté. Nos calculs ont été effectués avec le logiciel TURBOMOLE (Program Package for *ab-initio* Electronic Structure Calculations) [1], [2] un programme de chimie quantique développé initialement par le groupe du professeur Reinhart Ahlrichs à l'Université de Karlsruhe en Allemagne.

3.1.1 Calculs dans l'état fondamental

Les calculs *ab-initio* dans l'état fondamental permettent de déterminer les isomères les plus stables. La géométrie optimisée dans l'état fondamental sert comme point de départ pour calculer l'énergie des états électroniques excités. La méthode de calcul MP2 « Second-order Møller-Plesset Perturbation Theory » [3] est souvent utilisée. Pour certaines molécules on a aussi utilisé pour comparaison la méthode DFT (Density Functional Theory).

3.1.2 Calculs des états excités

Les calculs des états excités S_n ($n=1,2, 3 \dots$) sont effectués en utilisant la méthode CC2 « Second-Order Approximate Coupled-Cluster Calculations » [4]. Ils permettent d'optimiser la géométrie des états, cette optimisation est importante parce que les molécules protonées subissent un changement important de géométrie dans l'état excité. Cette optimisation permet de calculer l'énergie de la transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ (Figure 3-3). La méthode TD-DFT « Time Dependent Density Functional Theory » a été aussi être utilisée pour les calculs dans l'état excité [5].

3.1.3 Calculs de vibrations

Les modes vibrationnels sont obtenus à partir des dérivées partielles secondes de la surface d'énergie potentielle, suivant les $3N-6$ coordonnées normales (pour plus de détails, voir Turbomole DOC [6]). Le facteur de Franck-Condon pour une transition vibrationnelle est calculé en utilisant un autre logiciel, Pgopher, logiciel conçu pour calculer les spectres vibrationnels et rotationnels d'une molécule, il est développé par une équipe de l'université de Bristol [7].

Après avoir calculé les fréquences des modes normaux dans un état électronique S_n , on peut déduire l'énergie du premier niveau de vibration d'une molécule au zéro absolu (0 K) (appelée ZPE « zero point vibrational energy ») par la relation:

$$ZPE_{S_n} = (1/2) \sum h \nu_i$$

où ν_i est la fréquence de vibration d'un mode normal (i).

Pour une transition électronique entre deux états électroniques $S_1 \leftarrow S_0$, on peut déduire la valeur ΔZPE « zero point vibrational energy correction », qui est définie par la relation:

$$\Delta ZPE = ZPE_{S_1} - ZPE_{S_0}$$

On obtient la valeur de la transition adiabatique corrigée par ΔZPE avec la relation (Figure 3-3):

$$E(S_1 \leftarrow S_0)_{\Delta ZPE} = E(S_1 \leftarrow S_0)_{\text{adiabatique}} + \Delta ZPE$$

Souvent cette valeur est la plus proche de celle mesurée expérimentalement.

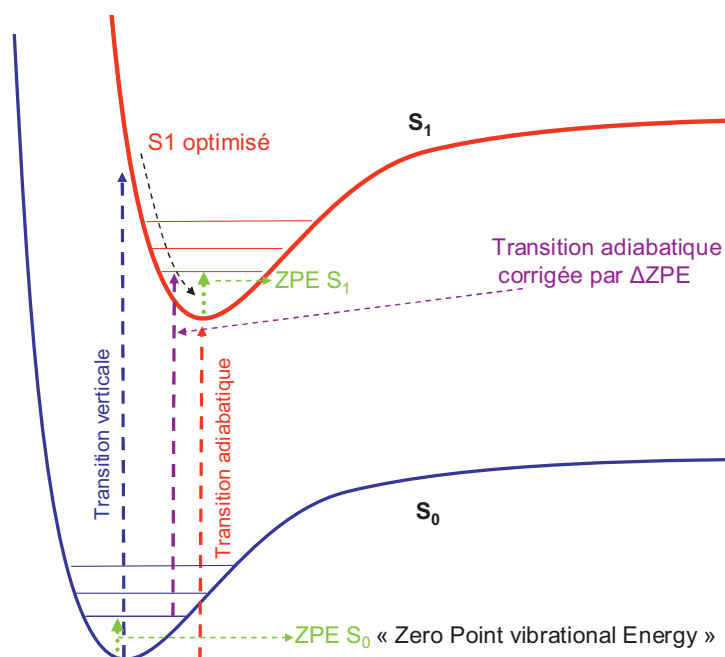


Figure 3-3 : les calculs *ab-initio* permettent de connaître l'énergie verticale de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, l'optimisation de la géométrie dans le premier état excité permet de connaître l'énergie de la transition adiabatique. Le calcul des niveaux de vibrations dans l'état fondamental et dans l'état excité permet de faire la correction ΔZPE .

3.1.4 Les bases d'orbitales

Dans chaque méthode de calcul on doit définir une base d'orbitales. Chaque orbitale de cette base est souvent formée par une combinaison linéaire d'orbitales gaussiennes, avec des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses qui décrivent mieux les liaisons moléculaires. On a utilisé les bases suivantes:

- SVP : « split valence plus polarization basis ». Dans cette base les atomes de carbone sont décrits avec 7 orbitales s, 4 orbitales p et 1 orbitale d et les atomes de l'hydrogène avec 4 orbitales s et 1 orbitale p [8]. Cette base est suffisamment réduite et permet un temps de calcul relativement court. On l'utilise souvent pour des molécules de grosse taille (anthracène, tétracène, ...etc).
- cc-pVDZ : « correlation-consistent polarized valence double-zeta » (17 orbitales s, 4 orbitales p et 1 orbitale d pour le carbone et 4 orbitales s et 1 orbitale p pour l'hydrogène) [9]. Cette base est plus étendue et conduit à un temps de calcul important surtout pour les grosses molécules. On l'a utilisée pour les molécules de petite taille (benzène, naphthalène ... etc.)

- **aug-cc-pVDZ** : « augmented correlation-consistent polarized valence double-zeta » (18 orbitales s, 5 orbitales p et 2 orbitales d pour le carbone et 5 orbitales s et 2 orbitales p pour l'hydrogène) C'est une version utilisant une base plus grande que la méthode précédente cc-pVDZ, dans laquelle des orbitales diffuses sont ajoutées. Un calcul effectué dans cette base requière un temps encore plus grand qu'un calcul effectué avec la base cc-pVDZ.

- **TZVP** : « triple zeta valence plus polarization » (11 orbitales s, 6 orbitales p et 1 orbitale d pour le carbone et 5 orbitales s et 1 orbitales p pour l'hydrogène) [10]. Cette base nécessite un temps de calcul moyen, intermédiaire entre ceux des méthodes SVP et cc-pVDZ.

3.1.5 Valeurs mesurées et calculée de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour différentes molécules

Sur la Figure 3-4 on présente la valeur de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ mesurée et calculée pour différentes molécules protonées (benzaldéhyde, naphthalène, anthracène, pyrène, fluorène, Salicylaldéhyde, Indole).

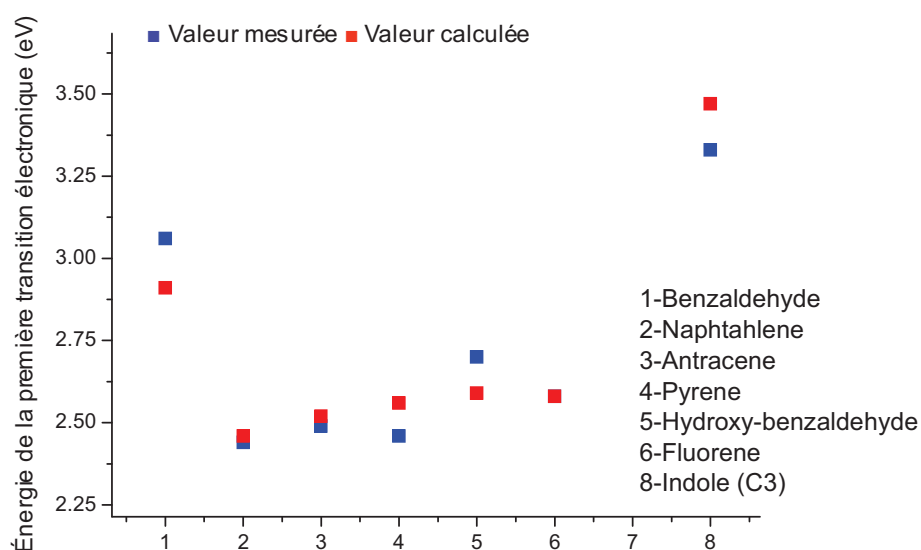


Figure 3-4: comparaison entre les calculs (MP2/CC2, cc-pVDZ) et les valeurs mesurées.

Les valeurs calculées sont proches de celles mesurées, avec un écart type de 0.06 eV.

3.1.6 Remarques:

- En général, on utilise la méthode MP2 pour l'état fondamental et CC2 pour l'état excité avec la même base d'orbitales pour chaque méthode. De même si l'état fondamental est calculé par la méthode DFT, la méthode TD-DFT est utilisée pour l'état excité avec la même base. La fonctionnelle B3-LYP est utilisée pour les calculs DFT/TD-DFT.
- Les calculs MP2/CC2 effectués emploient l'approximation de la résolution de l'identité (RI), pour évaluer l'intégrale de répulsion électronique [11].
- Pour simplifier l'écriture on utilisera pour décrire une méthode de calcul la notation suivante : (méthode de calcul, base des orbitales), exemple : (CC2/aug-cc-pVDZ) signifie un calcul effectué par la méthode CC2 en utilisant la base aug-cc-pVDZ.

3.2 Molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires

Nous avons étudié les molécules aromatiques linéaires protonées les plus petites, le benzène, le naphthalène, l'anthracène et le tétracène, dans lesquelles le nombre de cycles aromatiques varie respectivement de $n = 1$ à $n = 4$ (Figure 3-5). On traitera aussi dans ce chapitre du cas du dimère de benzène protoné, parce que c'est la molécule modèle pour expliquer l'origine du décalage vers le rouge dans la transition $S_1 \leftarrow S_0$ (paragraphe 3.4).

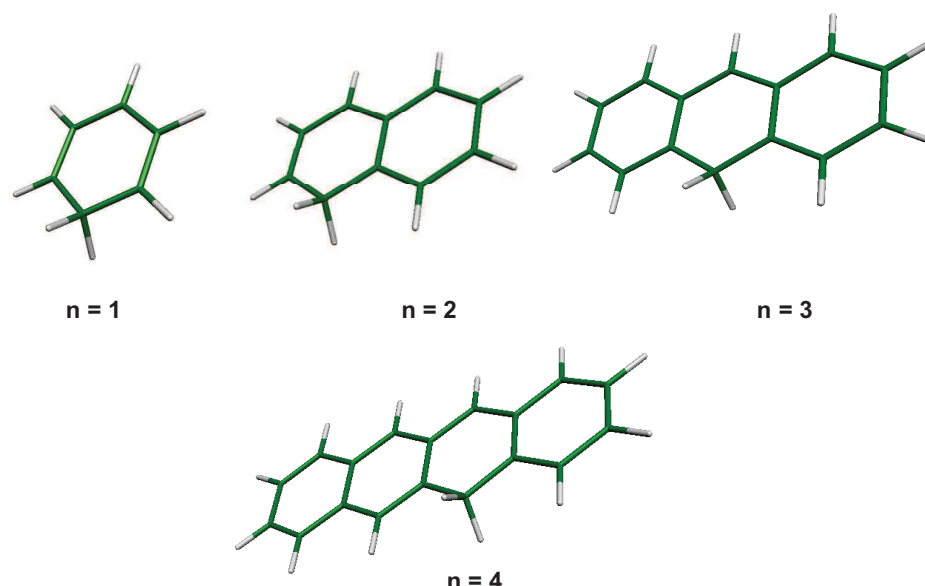


Figure 3-5 : les molécules aromatiques protonées linéaires, $n = 1, 2, 3, 4$. (benzène, naphthalène, anthracène, tétracène protonés).

Les molécules aromatiques ayant plus de quatre cycles nécessitent une température plus élevée pour les évaporer, ce que nous ne pouvons pas réaliser avec notre dispositif expérimental ($T_{\text{max}} \approx 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). En conséquence, seuls les résultats obtenus par une étude théorique seront utilisés pour le pentacène protoné ($n=5$), afin de connaître l'énergie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ et la comparer avec celle d'autres molécules (paragraphe 3.7.6).

3.3 Benzène protoné

Le benzène est la molécule aromatique la plus simple (Figure 3-6), elle a servi pendant plus d'un demi-siècle comme modèle pour étudier le mécanisme des substitutions électrophiliques aromatiques [12].

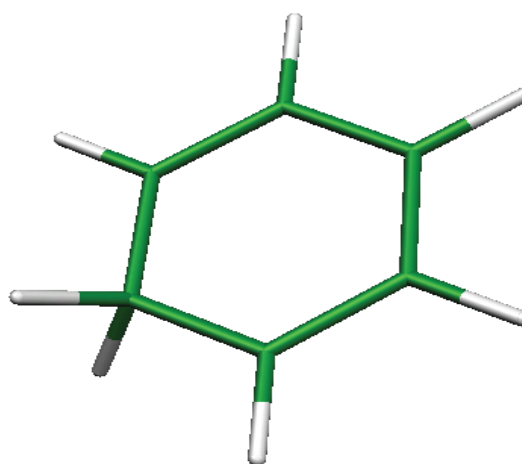


Figure 3-6 : Structure σ complexe du benzène protoné la plus stable en énergie.

Plusieurs études expérimentales en phase condensée avaient été menées précédemment pour caractériser le benzène protoné, sa structure géométrique, le site de protonation et ses propriétés chimiques et photophysiques. Ces études ont employé différentes méthodes spectroscopiques, comme la spectroscopie NMR [13], la spectroscopie UV, IR [14] et la cristallographie X [15]. Lorsque les molécules protonées réagissent fortement avec leur environnement, l'effet de milieu est loin d'être négligeable, il perturbe largement l'observation [16–18]. Une étude en phase gazeuse est donc nécessaire pour comprendre et caractériser les propriétés de la molécule isolée.

Le spectre d'absorption infrarouge du benzène protoné en phase gazeuse a été observé pour la première fois par Solca *et al.* [19] dans l'état fondamental dans la région spectrale $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Plus tard son étude a été étendue à une région spectrale IR plus large, de 750 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} par Douberly *et al.* [20], et de 600 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} par William *et al.* [21]. Ces spectres infrarouge ont permis de trouver le conformer le plus stable et d'en déterminer la

géométrie. Tous ces spectres [19–21] montrent que le site de protonation le plus stable correspond à l'isomère complexe σ , pour lequel la protonation a lieu sur un carbone du cycle (Figure 3-6).

Des études de chimie quantique proposent deux sites préférentiels de protonation [15], [22], [23], soit σ complexe (Figure 3-7-a), soit π complexe où la protonation est localisée sur le cycle aromatique (Figure 3-7-c). Ces deux structures sont stables, le complexe π étant situé 2.17 eV au dessus du complexe σ .

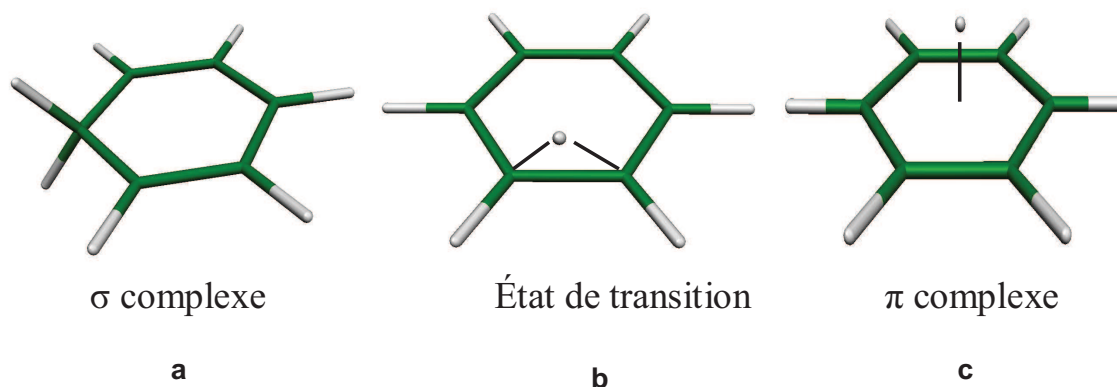


Figure 3-7: a) complexe σ , symétrie C_{2v} , b) état de transition, c) complexe π , symétrie C_{6v}

La barrière pour passer du complexe σ au complexe π (*barrière d'activation*) est d'environ 0.26-0.48 eV [15], [19], [22]. Les observations expérimentales dans l'infrarouge soit en phase liquide [13], [15] soit en phase gazeuse [19–21] ne concernent que l'isomère σ .

3.3.1 Transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$

En ce qui concerne les états excités, les premières observations en phase gazeuse ont été obtenues en 1977 par Freiser *et al.* [24] (Figure 3-8-a). Ils ont observé le seuil de la première transition électronique à ≈ 370 nm avec un maximum à 325 nm, une deuxième transition électronique est localisée autour de 230 nm.

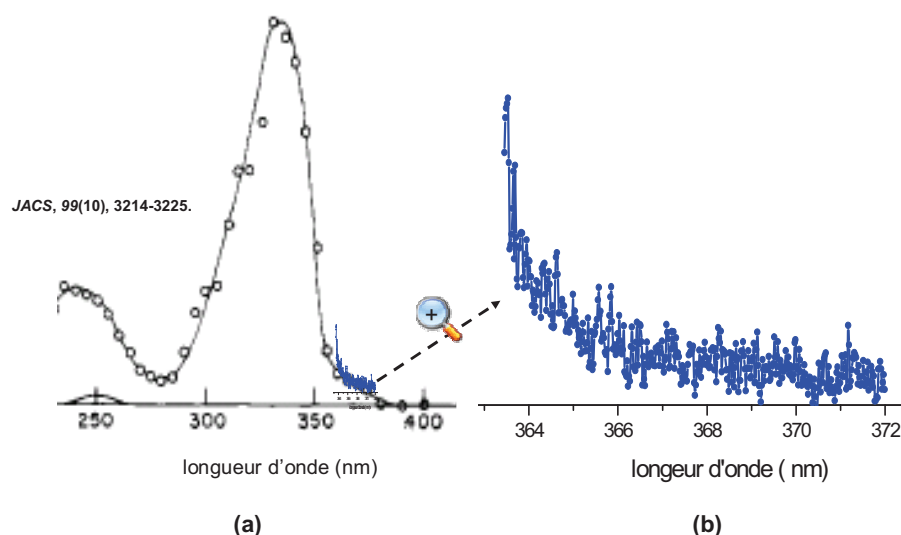


Figure 3-8 : spectre de photofragmentation du benzène protoné, a) dans la région spectral 225-400 nm Freiser *et al.*[24], b) dans la région spectral 363-372 nm, notre spectre.

Ce spectre de photofragmentation a été obtenu en utilisant une décharge dans un mélange de mercure et de xénon [25], [26] comme source de lumière. Le monochromateur utilisé pour séparer les différentes longueurs d'ondes a une résolution spectrale $\Delta\lambda = 10$ nm. Les produits de la photofragmentation sont analysés en utilisant un spectromètre de masse ICR (*Ion cyclotron resonance spectroscopy*). Ces observations ne permettent pas de résoudre la structure vibrationnelle parce que la résolution spectrale du monochromateur utilisé est insuffisante ($\Delta\nu \approx 700$ cm^{-1}) et probablement les molécules de benzène protoné ne sont pas froides. Dans notre travail, on a obtenu le spectre de photofragmentation du benzène protoné en phase gazeuse (Figure 3-8-b) dans des conditions telles que les molécules sont froides et que la résolution laser de l'ordre de 3 cm^{-1} est meilleure (dans ces conditions expérimentales le spectre de photofragmentation du benzaldéhyde protoné est résolu vibrationnellement [27]).

Sur ce spectre (Figure 3-8-b) on peut remarquer:

- que le seuil de transition S_1-S_0 est situé à 370 nm, en accord avec celui obtenu par Freiser *et al.*[24].
- qu'on n'observe pas de progression vibrationnelle en début de spectre.
- que le spectre présente un décalage vers le rouge d'environ 100 nm par rapport à celui dû à l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ de benzène neutre localisée à 267.4 nm [28].

D'après ces résultats on déduit que l'absence des bandes vibrationnelles n'est due ni à la température des molécules, ni à la résolution du laser, mais à la nature du premier état excité du benzène protoné. Un calcul *ab-initio* de chimie quantique des quatre premiers états excités fait

par Rode *et al.*[29] nous permet de comprendre l'absence de structure vibrationnelle dans l'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$.

3.3.2 Étude théorique, croisement de S_1 avec l'état fondamental

Ces calculs [29] montrent que l'optimisation de la géométrie dans les états S_1 et S_3 conduit à une déformation de la molécule vers une forme en bateau (S_3) et en chaise (S_1) (Figure 3-9).

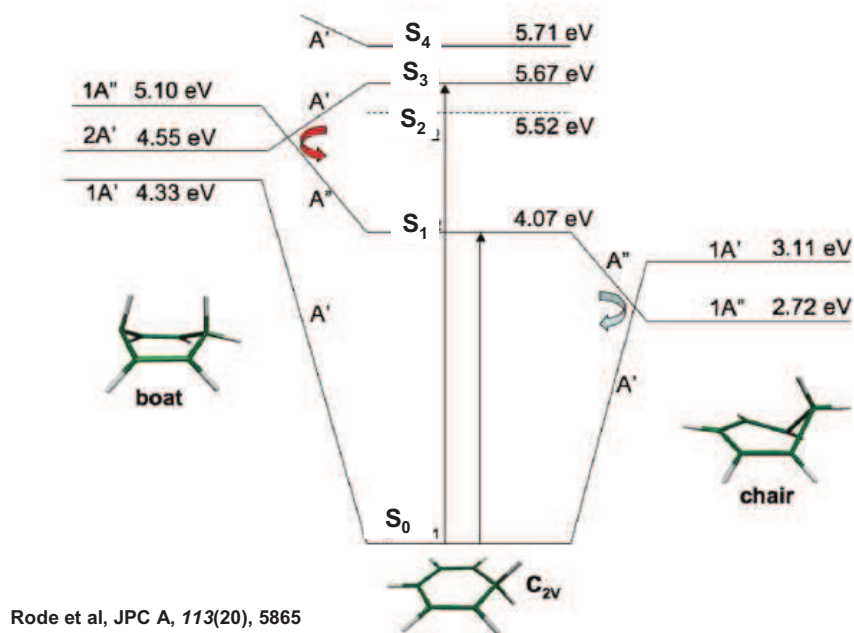


Figure 3-9 : la relaxation de S_1 via une intersection conique avec l'état fondamental, conduit à une durée de vie très courte de S_1 (figure prise de la référence [29]).

L'état S_3 relaxe vers l'état S_1 à travers une première intersection conique. A son tour, S_1 relaxe vers l'état fondamental via une seconde intersection conique. Pour les états S_2 et S_4 une déformation dans le plan de la molécule conduit aussi à une intersection conique avec l'état S_1 , suivie comme auparavant par une relaxation vers l'état fondamental. Ces quatre états excités devraient donc subir une relaxation rapide vers l'état fondamental (de l'ordre de quelques femto-secondes) et aucun d'eux ne peut être résolu vibrationnellement.

3.3.3 Benzène protoné dans une matrice de néon

Une étude spectroscopique récente du benzène protoné dans une matrice de néon à une température de 6 K faite par Garkusha *et al.* [30] montre que la transition $S_1 \leftarrow S_0$ a un seuil situé à 335 nm (pour l'isomère α). Le spectre obtenu présente une progression vibrationnelle au seuil

de la transition électronique, ce qui n'est pas le cas dans notre observation. Pour comprendre la différence entre les deux observations, il faut se rappeler que la matrice de néon constitue un environnement autour de la molécule dont les effets ne sont pas négligeables. Elle empêche la déformation de la molécule dans l'état excité qui lui permettrait d'atteindre une énergie plus basse. En conséquence l'intersection conique avec l'état fondamental ne se produit pas, ce qui devrait considérablement rallonger le temps de vie de cet état. Ainsi il est possible d'observer un spectre vibrationnellement résolu de cet état.

On constate donc que les molécules protonées doivent être étudiées en phase gazeuse pour déterminer leurs propriétés fondamentales.

3.4 Dimère de benzène protoné

Le dimère de benzène protoné $(C_6H_6)_2H^+$, d'un poids moléculaire de 157.2 uma (unité de masse atomique) (Figure 3-10) est produit avec un mélange de H_2 , He et de benzène neutre dans le jet supersonique à une pression de 4 bars. À la sortie de la buse du jet, on a utilisé une tuyère conique qui favorise la formation des complexes, grâce à l'augmentation du nombre de collisions (chapitre I, paragraphe 1.3.1).

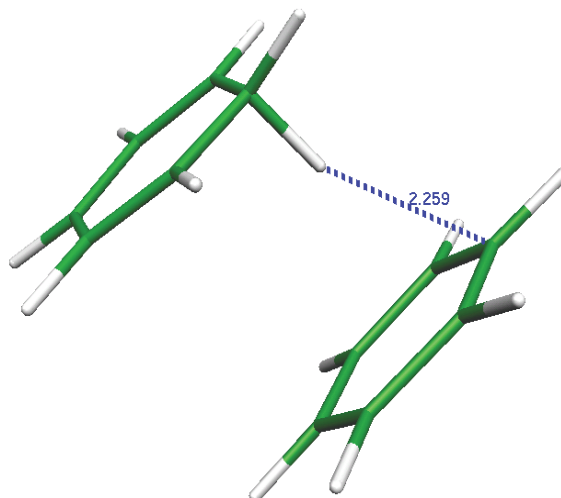


Figure 3-10: Dimère de benzène protoné (isomère P).

La formation de complexes de molécules neutres (dimère, trimère ...etc) se traduit par une légère modification du spectre d'absorption électronique (si l'excitation électronique ne conduit pas à une réaction chimique). Par exemple, le seuil de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzène neutre est située à 267.4 nm [28] à comparer à 262.8 nm [31–35] pour le dimère. La dimérisation se traduit donc par un décalage d'environ 5 nm (0.1eV) vers le bleu. On verra que ce n'est pas le cas que pour le benzène protoné pour lequel la différence de longueur d'onde d'absorption entre la molécule et son dimère est beaucoup plus importante.

3.4.1 L'isomère le plus stable

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* dans l'état fondamental (MP2/cc-pVDZ) pour déterminer la géométrie et la stabilité des différents isomères du dimère de benzène protoné. Les trois isomères de plus basses énergies sont représentés sur la Figure 3-11 :

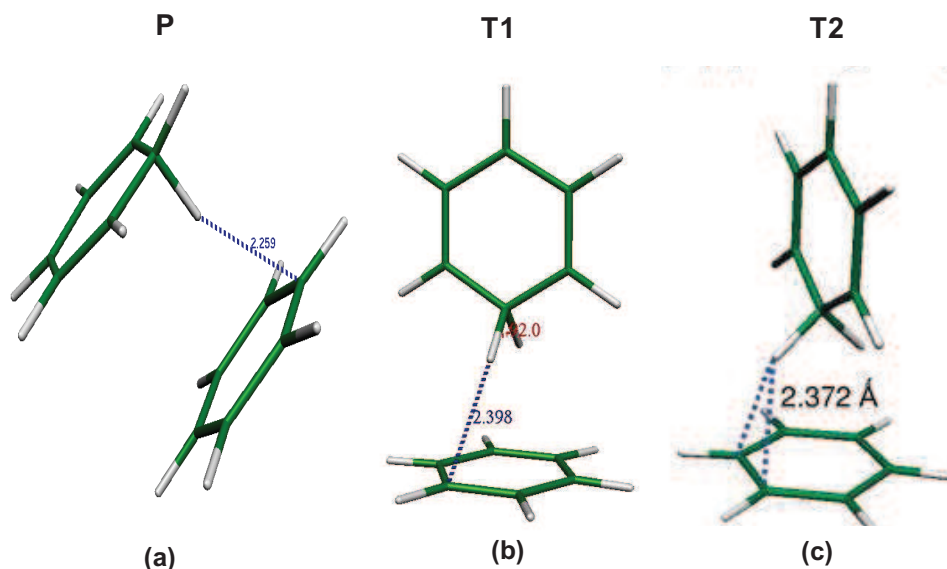


Figure 3-11: Dimère de benzène protoné, (a) forme parallèle (P), (b et c) formes T (T_1 , T_2).

- L'isomère P est le plus stable. Il est constitué de deux molécules situées dans deux plans parallèles (Figure 3-11-a). Les deux cycles benzéniques sont plans. Le proton est localisé entre les deux cycles à une distance de 1.2 Å de l'atome de carbone auquel il est lié. Cette distance est plus grande que celle de la liaison C-H habituelle dans les molécules aromatiques.
- Barrière d'isomérisation : les isomères T_1 , T_2 , de forme T (Figure 3-11-b, c) ont des énergies très proches, $\Delta E_{T_1-T_2} = 10^{-4}$ eV (MP2, cc-pVDZ), et légèrement supérieures à celle de l'isomère P. Cette différence est de $\Delta E_{(T_1,T_2)-P} = 0,04$ eV dans un calcul (MP2, cc-pVDZ) et $\Delta E_{(T_1,T_2)-P} = 0,08$ eV dans un calcul (MP2, TZVP).

Etant donné la faible différence d'énergie entre ces trois isomères, il est tout à fait possible de les former ensemble dans le jet supersonique. La comparaison du spectre observé avec les prédictions des calculs *ab-initio* permettrait de mieux tester cette hypothèse.

3.4.2 Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption dans la région spectrale de 415 à 600 nm est représenté sur la Figure 3-12). Il montre une large bande d'absorption entre 415 et 475 nm, le seuil de transition électronique est à 2.61 eV (475 nm).

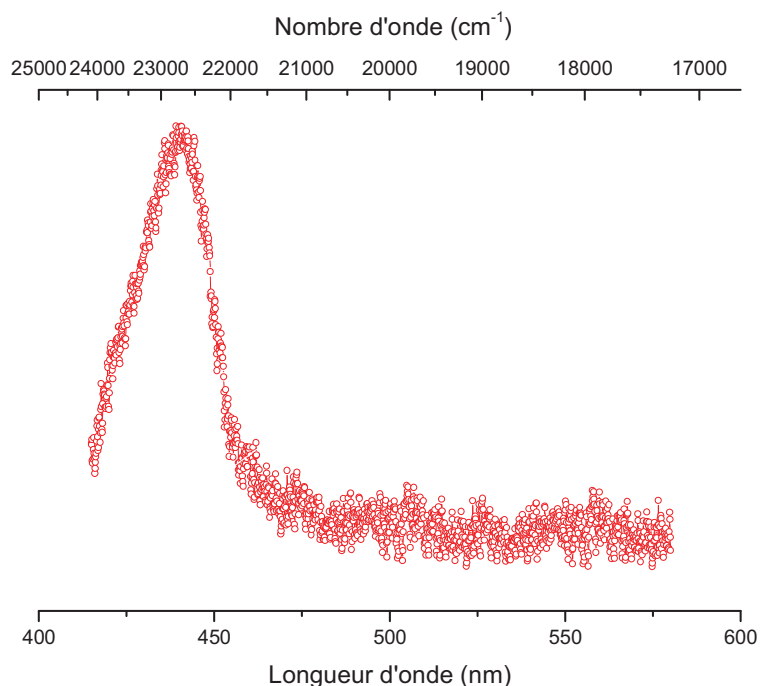


Figure 3-12 : Spectre de photofragmentation dans la région spectrale de 415-600 nm du dimère de benzène protoné.

Sur ce spectre, on ne remarque pas de progression vibrationnelle au seuil de transition. Lorsque on a enregistré ce spectre on a vérifié que les molécules étaient froides (la largeur à mi-hauteur de la transition 0-0 du benzaldéhyde protoné enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales est inférieure à 12 cm^{-1}).

La comparaison de cette transition avec celles du dimère de benzène neutre et du benzène protoné montre que:

- La première transition électronique du dimère du benzène neutre est à 262.8 nm [31–35]. La protonation induit donc un décalage de 200 nm vers le rouge.
- Cette transition est aussi décalée de 50 nm (0.7 eV) par rapport à celle du benzène protoné (paragraphe 3.3). Ce décalage est environ sept fois plus grand que celui observée entre le dimère et le monomère du benzène neutre.

3.4.3 Calculs *ab-initio* du premier état excité

On a optimisé la géométrie des deux isomères P et T₁ dans le premier état excité S₁, à un niveau de calcul CC2/cc-pVDZ. Les propriétés électroniques calculées pour T₂ sont semblable à celles de T₁.

- L'isomère P: on observe un changement significatif de la géométrie en S₁; le cycle protoné n'est plus plan, l'atome de carbone attaché au proton sort de plan, tandis que les longueurs des deux liaisons CH deviennent presque égales (Figure 3-13 a).
- L'isomère T₁ subit un changement majeur en S₁; la distance entre les deux molécules du benzène augmente. La distance entre les protons et l'atome de carbone le plus proche dans l'autre cycle benzénique passe de 2,30 Å à 3,37 Å (Figure 3-13 b).

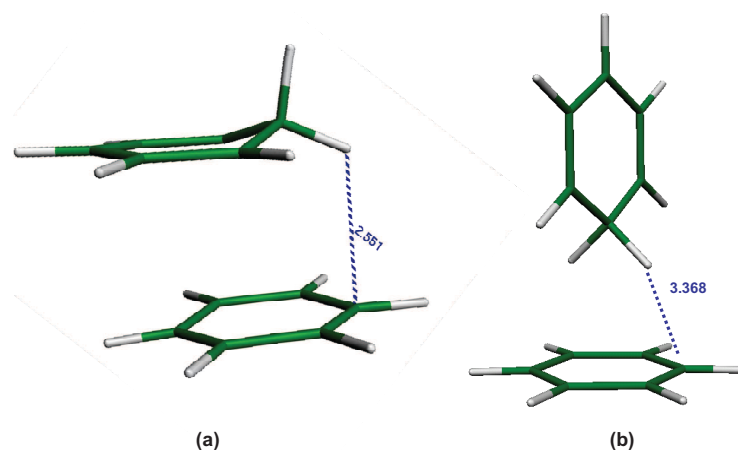


Figure 3-13: la géométrie optimisée en S₁, (a) isomère P, (b) isomère T₁.

On a calculé les énergies des transitions verticales S₁←S₀, S₂←S₀ et S₃←S₀, et seulement la valeur adiabatique pour la transition S₁←S₀ (Tableau 3-1).

Tableau 3-1: Les valeurs calculées des transitions verticales vers les états excités S₁, S₂ et S₃ (MP2/CC2, cc-pVDZ) pour les deux isomères.

Isomère	Transition verticale			Transition adiabatique	
	S ₁ ←S ₀	S ₂ ←S ₀	S ₃ ←S ₀	S ₁ ←S ₀	
	eV	eV	eV	eV	nm
parallèle	3.61	3.76	4.48	2.29 (0.49 ΔZPE)	542 (446,4 ΔZPE)
T1	3.41	3.46	4.18	2.36	526.0

La valeur de la transition adiabatique pour l'isomère P est de 2.29 eV. Après correction ΔZPE elle passe à 2.78 eV (446,4 nm), très proche de la valeur mesurée (2.61 eV). Il en est de même pour l'isomère T_1 (2.36 eV sans la correction ΔZPE). Le spectre observé pourrait donc être attribué à l'un des trois isomères P, T_1 , T_2 . Il est donc difficile de préciser, quels sont les isomères formés dans la décharge électrique.

On peut expliquer l'absence de structure vibrationnelle dans le spectre observé par le changement important de géométrie dans l'état S_1 et cela pour les trois isomères P, T_1 , T_2 . Ce changement rend les niveaux vibrationnels de basse énergie inobservables, parce que leurs facteurs de Franck-Condon sont nuls. En revanche les niveaux élevés ont un facteur de Franck-Condon important et on peut les observer. Toutefois, la très grande densité de ces niveaux resserrés énergétiquement conduit à une congestion spectral du spectre observé.

3.4.4 Transfert de charge

La transition $S_1 \leftarrow S_0$ est une transition $\pi\pi^*$ pour les deux isomères (P, T_1). Dans les deux cas un transfert de charge se produit (Figure 3-14). Un électron d'une orbitale HOMO localisée sur le cycle non protoné est transféré vers l'orbitale LUMO localisée sur la partie protonée.

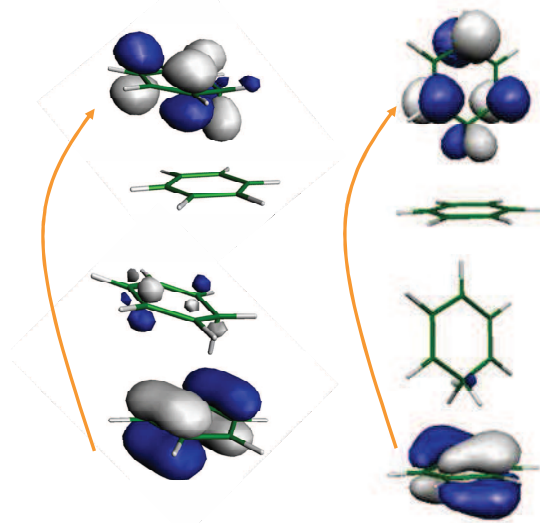


Figure 3-14: transfert de charge dans la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ pour les deux isomères P et T_1

Cette transition correspond à un transfert de l'électron du benzène neutre vers le benzène protoné.

3.4.5 Origine du décalage spectral vers le rouge

On peut comprendre l'origine de ce décalage avec des arguments simples. Les niveaux énergétiques des orbitales HOMO-LUMO du benzène neutre, du benzène protoné et du dimère de benzène protoné sont présentés sur la Figure 3-15- a, b, c. On remarque que :

- l'écart HOMO-LUMO pour le benzène neutre a une valeur proche de celui du benzène protoné (Figure 3-15-a, c).
- Les orbitales HOMO, LUMO du benzène protoné sont significativement plus basses en énergie par rapport à celles de benzène neutre, cela vient de la charge positive du proton qui renforce l'attraction coulombienne. l'énergie d'ionisation devient plus élevée et les orbitales plus basses en énergie.

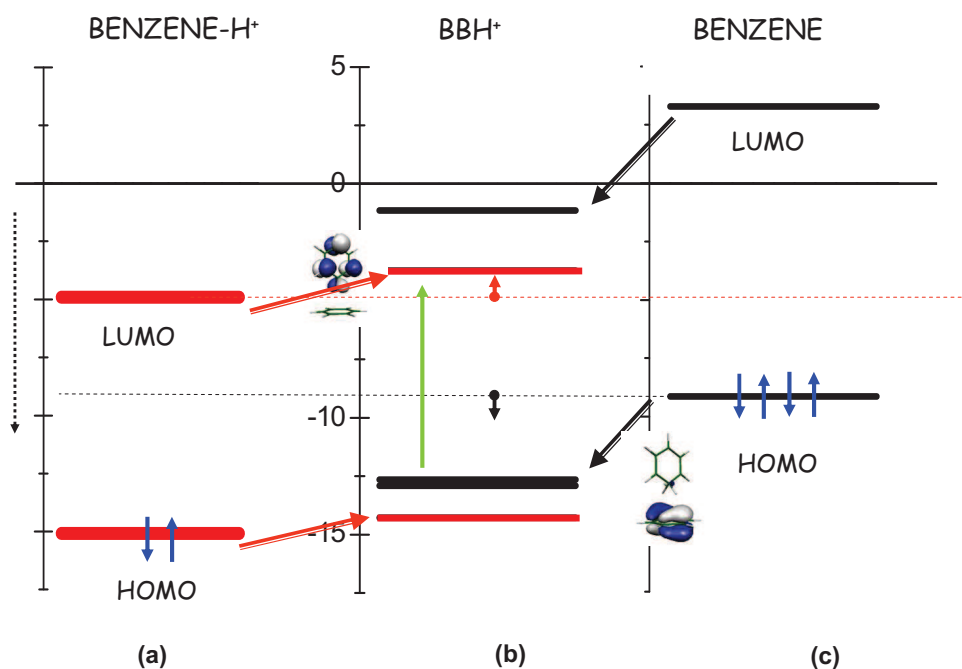


Figure 3-15: les orbitales HOMO, LUMO ; a) benzène protoné, b) dimère de benzène protoné , c) benzène neutre.

La transition $S_1 \leftarrow S_0$ correspond à une transition de l'orbitale HOMO du benzène vers l'orbitale LUMO du benzène protoné (qui est plus bas par rapport à celle du benzène neutre). Cela conduit, pour le dimère, à une transition HOMO-LUMO d'énergie plus basse (et donc décalée vers le rouge) que celles du benzène et du benzène protoné isolés.

3.5 Naphthalène protoné

Le naphthalène protoné contient deux cycles aromatiques qui se trouvent dans le même plan. Il a un poids moléculaire de 129.2 uma (Figure 3-16).

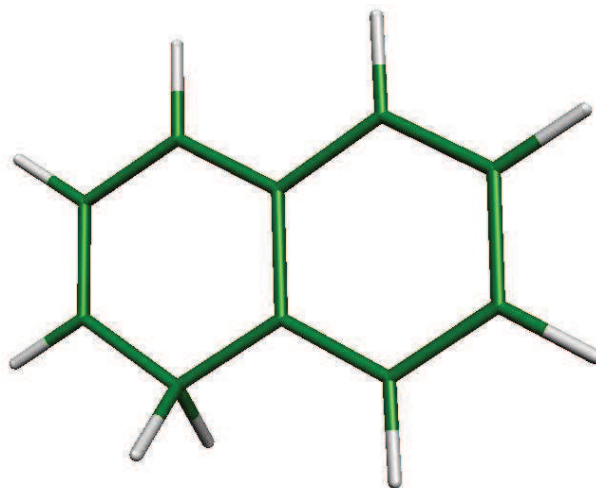


Figure 3-16: Géométrie du naphthalène protoné dans l'état de plus basse énergie (C_α isomère).

3.5.1 L'isomère le plus stable

D'après plusieurs études théoriques du naphthalène protoné [36], [37], la surface d'énergie potentielle présente trois minima, qui correspondent à trois isomères différents (C_α , C_β et C_3 Figure 3-17). L'isomère le plus bas en énergie est C_α , puis C_β , ces deux isomères sont proches en énergie ($\Delta E_{C_\beta-C_\alpha} = 0.12$ eV). Par contre l'isomère C_3 a une énergie plus élevée $\Delta E_{C_3-C_\alpha} = 0.83$ eV (Figure 3-17 3).

Les études de spectroscopie NMR dans les solutions super-acide montrent la seule présence de l'isomère C_α pour une température de -78°C , et des 2 isomères C_α et C_β à -50°C . Par contre l'isomère C_3 n'a pas été observé, probablement parce que son énergie est trop élevée. Les spectres infrarouges du naphthalène protoné en phase gazeuse enregistrés dans la région $700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ par Lorenz *et al.* [37], et dans la région $800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ par Allen *et al.* [38] montrent uniquement l'existence de l'isomère C_α .

Dans notre étude expérimentale du naphthalène protoné, les spectre obtenus sont attribués à l'isomère C_α (Figure 3-17 a). En revanche une étude semblable faite par Patzer *et al.* [39] pour le naphthalène protoné avec l'argon (où l'atome d'argon joue le rôle de l'atome messager) montre la présence des deux isomères C_α , C_β (Figure 3-17). Dans cette étude [39], ils utilisent un jet supersonique couplé à un canon à électrons pour former les molécules protonées.

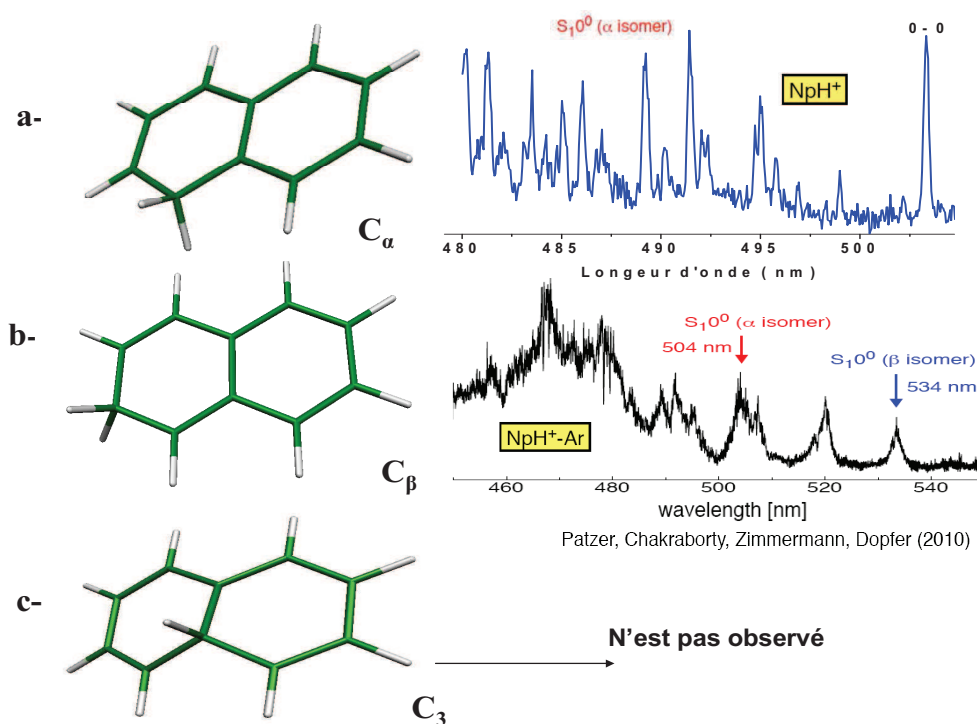


Figure 3-17 : Les trois structures correspondant aux trois minima de surface d'énergie potentielle, a) isomère C_α , le seuil de l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ commence à 503.36 nm, b) l'isomère C_β , le seuil de l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ commence à 534 nm, c) l'isomère C_3 , il n'était pas observé.

3.5.2 Le spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$

On a enregistré le spectre de photofragmentation du naphthalène protoné pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le spectre couvre la région spectrale comprise entre 450 nm et 530 nm (Figure 3-18).

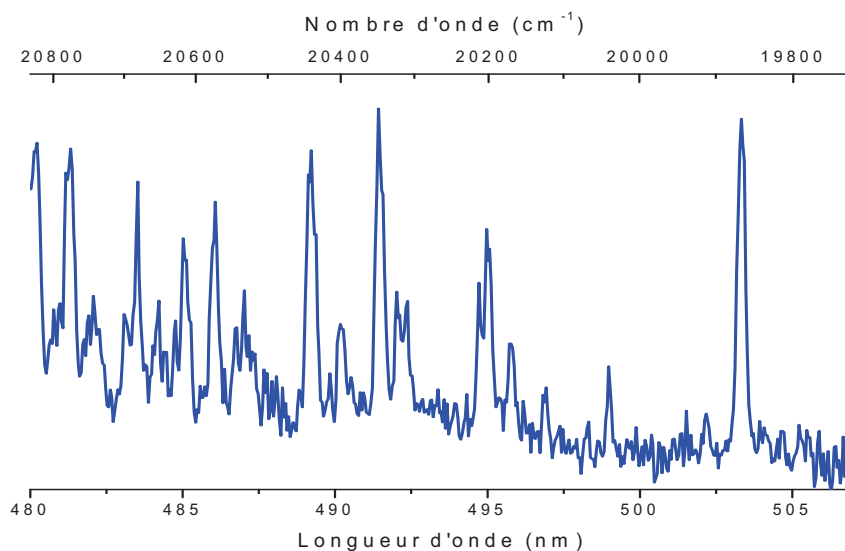


Figure 3-18 : spectre de photofragmentation du naphthalène protoné, le seuil de transition électronique est localisé à 503.36 nm.

La transition 0-0 à 503.36 nm (2.46 eV) est fortement décalée vers le rouge par rapport à celle du naphthalène neutre qui absorbe dans l'UV à 312 nm (3.97eV) [40]. On trouve que:

- L'énergie de cette transition est plus basse que l'énergie de dissociation calculée (2.69 eV [37]). Donc la photofragmentation ne peut être produite par l'absorption d'un seul photon, elle résulte d'une absorption à plusieurs photons.
- L'observation d'une structure vibrationnelle dans le spectre prouve qu'il y a une légère modification de la géométrie du premier état excité, mais ce changement de géométrie est faible comparé au cas du benzène protoné [29].

3.5.3 Calculs *ab-initio*

On a calculé la géométrie à l'équilibre dans l'état fondamental pour les deux isomères C_α et C_β (MP2/cc-pVDZ) (

Tableau 3-2). Pour l'isomère le plus stable C_α , la transition verticale $S_1 \leftarrow S_0$ est égale à 2.95 eV, alors que la valeur adiabatique corrigée par ΔZPE n'est que de 2.5 eV (497 nm). Cette valeur est très proche de la valeur mesurée (503nm). Pour l'isomère C_β le calcul prévoit une valeur à 517 nm (transition adiabatique corrigée par ΔZPE).

Tableau 3-2: Energies de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du naphthalène protoné (MP2/cc-pVDZ).

Isomère	Transition $S_1 \leftarrow S_0$ verticale (eV)	Transition $S_2 \leftarrow S_0$ verticale (eV)	Transition $S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (eV)	Transition $S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (nm)
C_α	3.00	3.50	2.60/(2.50 correction ΔZPE)	477.30/(496.50 correction ΔZPE)
C_β	2.80	4.50	2.50/(2.40 correction ΔZPE)	496.50 /(517.19 correction ΔZPE)

Ces résultats prouvent que le spectre observé est dû à l'absorption de l'isomère C_α du naphthalène protoné.

3.5.4 Analyse des vibrations

Nous avons effectué un calcul de fréquences de vibration dans les états fondamental et excité (MP2/CC2, cc-pVDZ). Les 51 modes de vibration obtenus sont classés et présentés dans (paragraphe 3.9.2.1, informations supplémentaires de l'article 2). En calculant les facteurs de

Franck-Condon (Pgopher) on peut (Figure 3-19 b,c) comparer les spectres calculés et observés expérimentalement (Figure 3-19 a) :

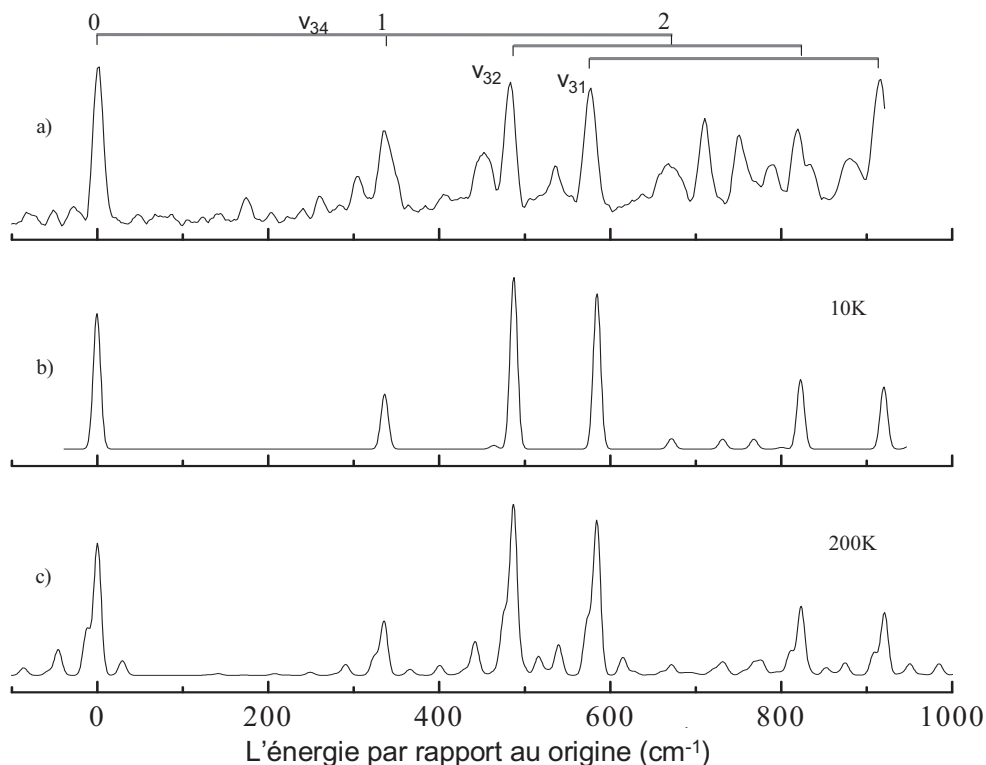


Figure 3-19: les spectres du naphthalène protoné, a) expérience b) calculé pour $T=10\text{ K}$, c) calculé pour $T=200\text{ K}$.

Le spectre calculé (Figure 3-19 b) est en bon accord avec le spectre expérimental, aussi bien pour les intensités des bandes que pour leurs positions. Toutefois certaines bandes du spectre expérimental ne sont pas présentes sur le spectre calculé à 10 K , mais ils apparaissent pour une simulation à une température de 200 K (Figure 3-19 c). Ceci implique qu'une partie des molécules sont chaudes (comme on a vu dans l'étude du chapitre II).

Les trois modes actifs sont : v_{34} de fréquence de 335 cm^{-1} , v_{32} de fréquence de 481 cm^{-1} et v_{31} de fréquence de 575 cm^{-1} , ils sont présentés sur la Figure 3-20.

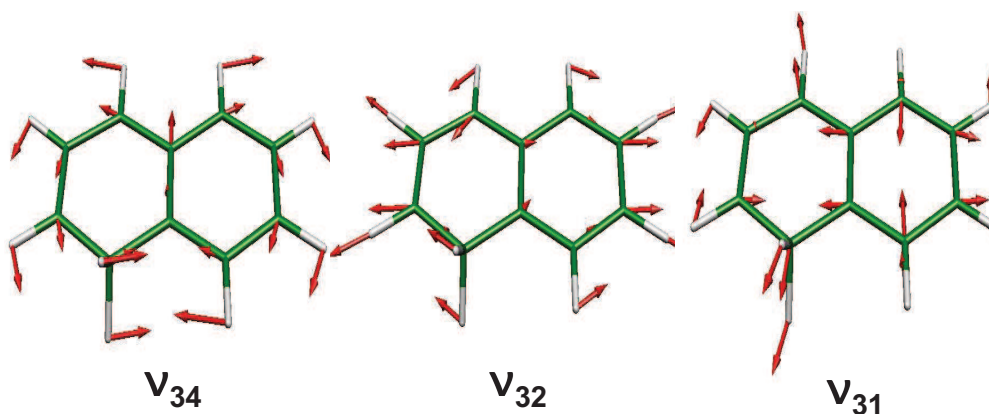


Figure 3-20 : Les trois modes vibrationnels actifs du naphthalène protoné dans le premier état excité S_1 .

Le mode actif ν_{34} est observé pour un et deux quanta et aussi en combinaison avec les autres modes. Il s'agit de l'ouverture de l'angle central $\text{CC}(\text{H}_2)\text{C}$, cet angle est aussi la coordonnée qui change le plus dans le premier état excité. Les modes ν_{32} , ν_{31} correspondent à la déformation du plan de la molécule. Ils apparaissent aussi pour des transitions à un et deux quanta dans le spectre expérimental et simulé.

Remarque : La comparaison entre les modes calculés et mesurés (Figure 3-21) montre que la méthode de calcul CC2 reproduit bien les vibrations dans l'état excité. L'écart type est de 8.6 cm^{-1} entre les modes calculés et les modes mesurés. On verra que cela reste vrai pour des autres molécules.

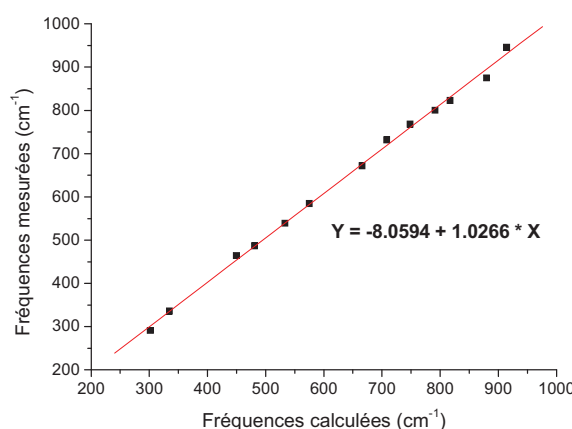


Figure 3-21: fréquences de vibration calculées et mesurées.

3.5.5 Comparaison avec les vibrations du naphthalène neutre

On a comparé les modes vibrationnels du naphthalène protoné avec ceux de son homologue neutre (dans la région $0\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$). Pour cela on a calculé les vibrations de naphthalène neutre (CC2/cc-pVDZ) dans son premier état excité. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-22 a pour le naphthalène protoné et sur la Figure 3-22 b pour le naphthalène neutre. La Figure 3-22 a compare les spectres vibrationnels mesurés expérimentalement avec le spectre du naphthalène neutre observé par Cockett *et al.*[40].

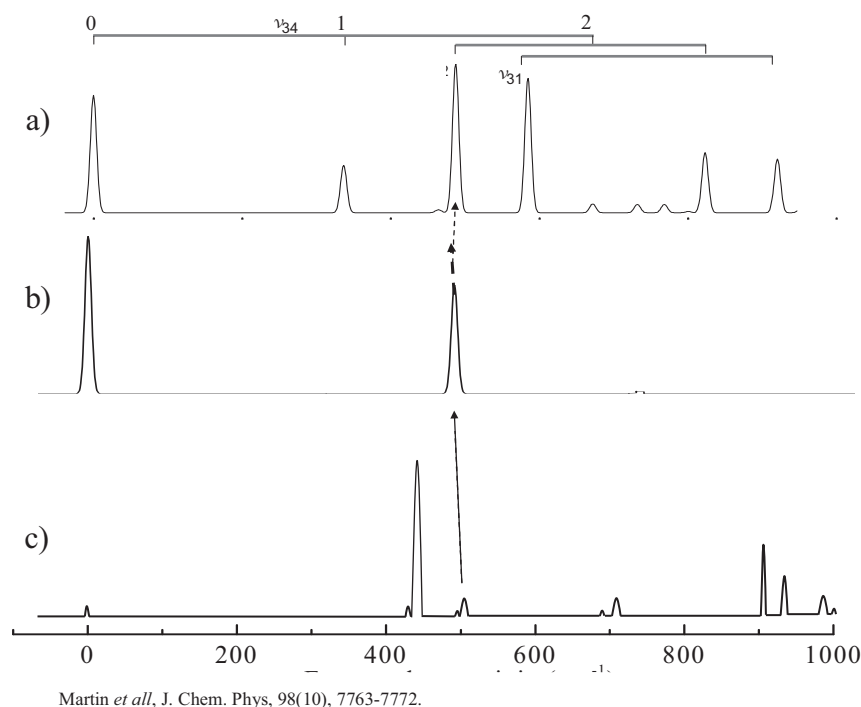


Figure 3-22: modes actifs de vibration pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$, a) naphthalène protoné b) naphthalène neutre, c) spectre observé en S_1 Cocket *et al.*[40].

Cette comparaison montre que:

- le naphthalène protoné est vibrationnellement plus riche que le naphthalène neutre dans la région spectrale de 0 à 1000 cm^{-1} .
- la transition 0-0 du naphthalène protoné n'est pas la plus intense contrairement à celle du naphthalène neutre pour lequel le facteur de Franck-Condon est le plus grand. parce que la géométrie est peu modifiée entre le premier état excité et l'état fondamental.
- le mode ν_{32} apparaît avec une intensité aussi bien pour le naphthalène protoné que pour le naphthalène neutre.
- Les deux modes ν_{34} et ν_{31} n'apparaissent que dans le naphthalène protoné. Pour le naphthalène neutre ces deux modes sont permis mais leurs facteurs de Franck-Condon sont quasi nuls (Figure 3-23). Cela vient du fait que le transfert de charge caractérisant la transition vers le premier état excité induit un changement important de géométrie. Les facteurs de Franck-Condon changent et certains modes d'intensité faible deviennent plus forts.

Naphtalène neutre

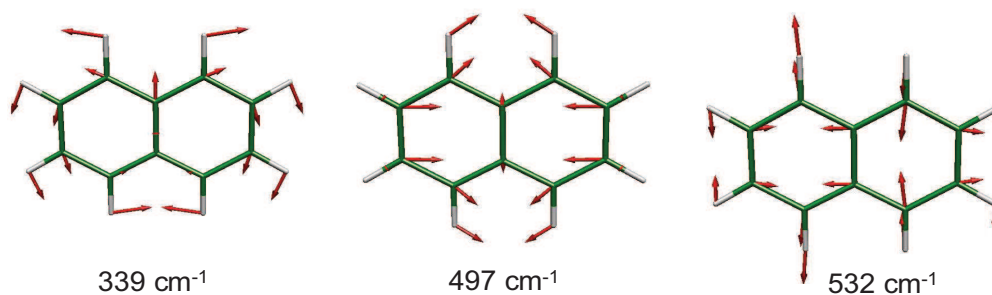


Figure 3-23: Les trois modes vibrationnels actifs du naphtalène neutre dans le premier état excité S_1 .

- Le spectre expérimental de naphtalène neutre (Figure 3-22-c) est différent du spectre calculé. Cela est dû au couplage vibronique avec le deuxième état excité $1B_{2u}(\pi\pi^*)$ [40–42]. Pour cette raison on a juste comparé les spectres calculés (le calcul du spectre vibrationnel du naphtalène neutre ne prends pas en compte ce couplage).

3.5.6 Transfert de charge

Les calculs *ab-initio* montrent que la transition $S_1 \leftarrow S_0$, correspond à l'excitation de la HOMO vers la LUMO. La forme des orbitales HOMO-1, HOMO et le LUMO sont présentées sur la Figure 3-24.

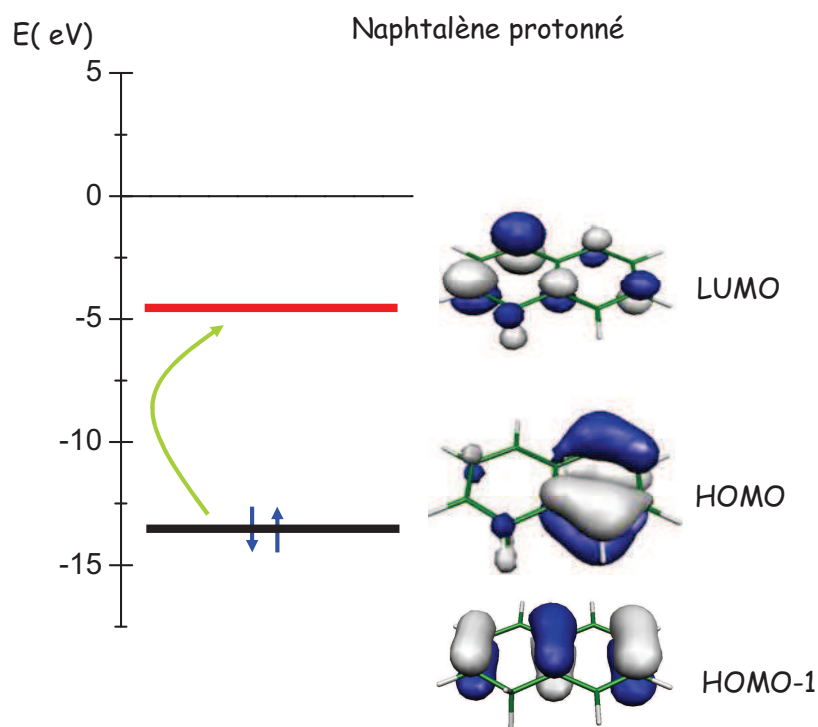


Figure 3-24: L'orbitale HOMO est localisée sur le cycle aromatique non protoné alors que l'orbitale LUMO est localisée sur le cycle aromatique protoné.

L'orbitale HOMO est localisée sur le cycle aromatique non protoné, en revanche l'orbitale LUMO est localisée sur le cycle aromatique protoné, le premier état excité correspond donc à un transfert de charge important comme dans le cas du dimère de benzène protoné [43]. Ce transfert de charge explique le décalage vers le rouge du spectre d'absorption par rapport à celui de la molécule neutre. Le deuxième état excité du naphthalène protoné correspond à la transition entre HOMO-1 et LUMO (Figure 3-24). Cette fois-ci la transition n'a pas le caractère de transfert de charge, elle est similaire à la transition $\pi\pi^*$ de naphthalène neutre.

3.5.7 L'affinité protonique

Comme la transition $S_0 \leftarrow S_1$ du naphthalène protoné est décalée de 1.53 eV par rapport à celle naphthalène neutre, l'affinité protonique dans le premier état excité de naphthalène protoné est donc 1.53eV supérieure à celle dans l'état fondamental (Figure 3-25).

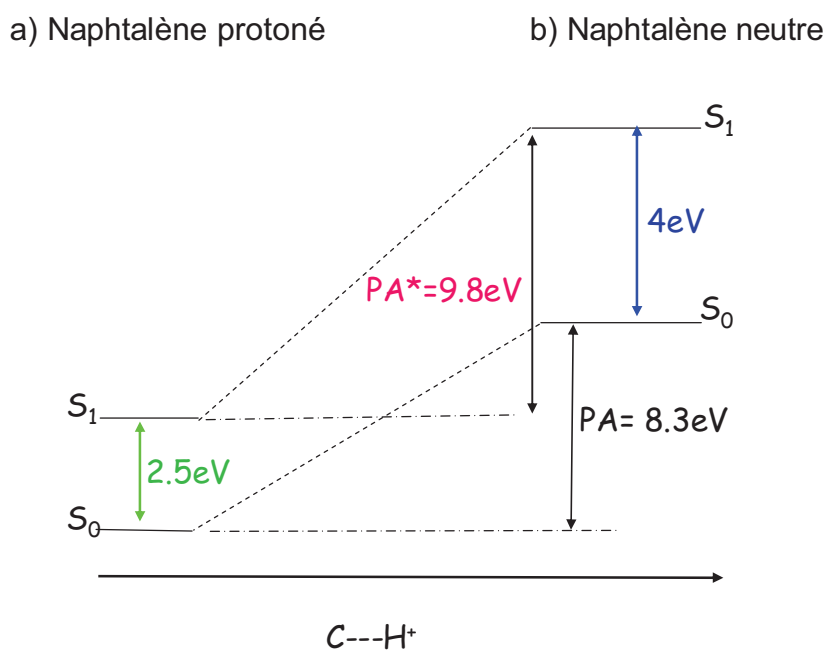


Figure 3-25 : niveaux d'énergie S_0 , S_1 . a) du naphthalène protoné b) du naphthalène neutre

Il est intéressant de remarquer que l'affinité protonique du naphthalène dans le premier état excité est plus grande que celle de l'ammoniaque (affinité $\text{NH}_3 = 8.84\text{eV}$), une molécule réputée de très forte basicité. On peut alors s'attendre à une dynamique de transfert de proton vers le naphthalène dans des agrégats en excitant le naphthalène.

3.5.8 Isomère C_β

L'optimisation de la géométrie de l'isomère C_β dans le premier état excité conduit à une forte déformation (CC2/SVP), le groupe CH₂ sort complètement du plan de la molécule (**Figure 3-26**). Mais avec une base diffuse étendue (aug-cc-pVDZ) on obtient une géométrie plane. Cette géométrie n'est pas la plus stable en S₁, elle peut facilement se déformer (en traversant une faible barrière) pour passer à celle, plus basse en énergie, présentée sur la **Figure 3-26**.

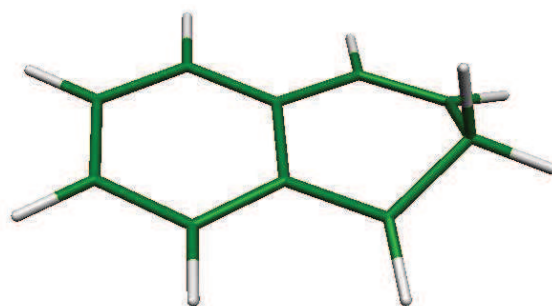


Figure 3-26: géométrie de l'isomère C_β en S₁ (CC2, SVP).

Le calcul (CC2/aug-cc-pVDZ) montre que cette barrière est de 8 cm⁻¹, elle est très faible et ne peut pas conduire à la stabilisation de la molécule en géométrie plane. En franchissant cette barrière et durant l'optimisation de la géométrie une intersection conique se produit avec l'état fondamental.

Le spectre obtenu par Patzer *et al.* [39] prouve la présence de l'isomère C_β dans le faisceau ionique, comme ce spectre est résolu vibrationnellement le changement en géométrie en S₁ est faible. Cela est probablement dû à l'atome d'argon qui est attaché au naphthalène protoné (atome messenger) qui stabilise le proton et empêche la déformation de la molécule (prévue par les calculs).

3.6 L'Anthracène protoné

L'anthracène protoné, de poids moléculaire de 179.23 uma, contient trois cycles aromatiques (Figure 3-27). Cette molécule atteint la pression de vapeur saturante (0.01 bar) pour une température de l'ordre de T = 160° C.

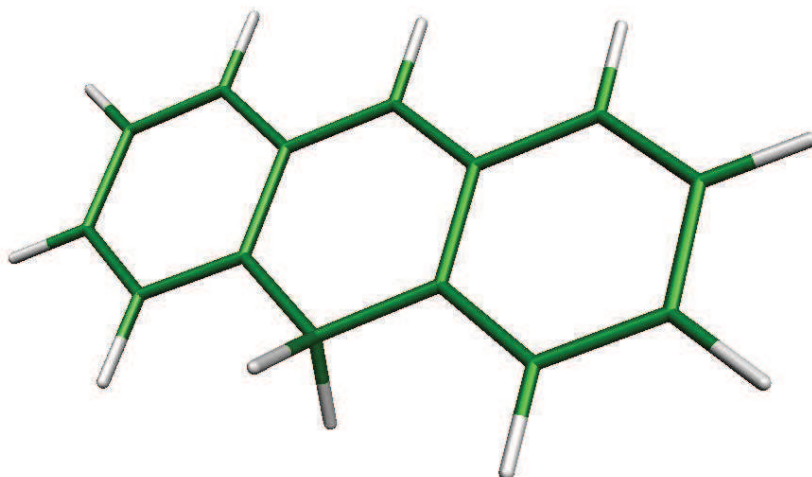


Figure 3-27 : anthracène protoné, l'isomère le plus bas en énergie C1.

3.6.1 La géométrie la plus stable

Les trois isomères C₁, C₂, C₃ les plus bas en énergie de l'anthracène protoné dans l'état fondamental sont montrés sur la Figure 3-28.

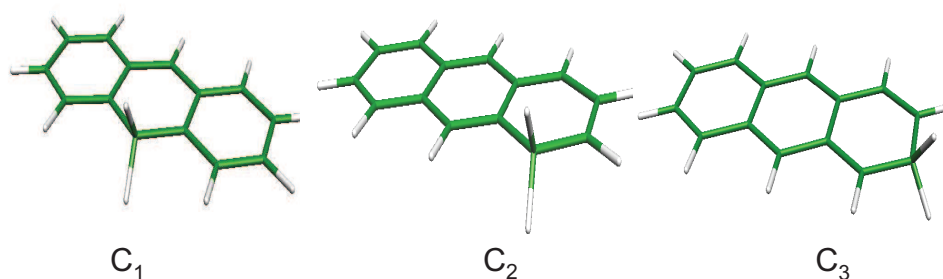


Figure 3-28: isomères C₁, C₂, C₃ de l'anthracène protoné les plus bas en énergie dans l'état fondamental.

Les calculs *ab-initio* (MP2/SVP) [44] montrent que l'isomère C₁ a l'énergie la plus basse, et que les énergies des autres isomères sont $\Delta E_{C_2-C_1} = 0.45$ eV, $\Delta E_{C_3-C_1} = 0.61$ eV (Figure 3-29). Ces calculs sont en accord avec des calculs théorique précédents [45].

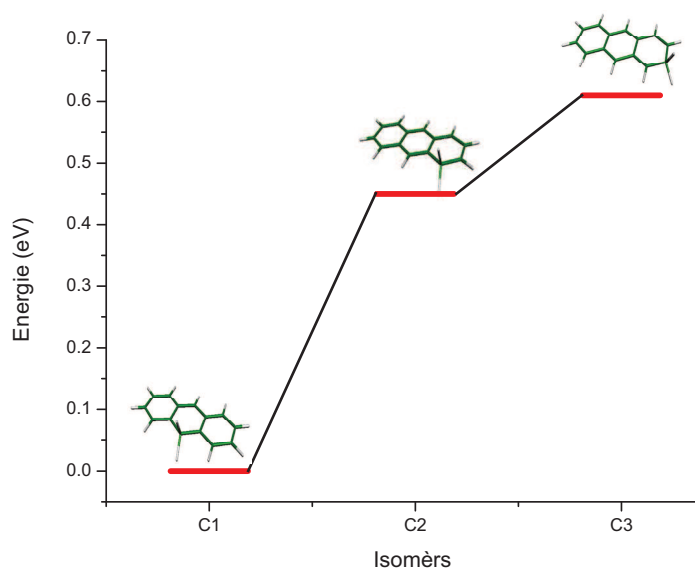


Figure 3-29: les énergies de trois isomères C₁, C₂, C₃ dans l'état fondamental (MP2, SVP).

3.6.2 Spectre d'absorption S₁←S₀

Le spectre de photofragmentation de l'anthracène protoné est présenté sur la **Figure 3-30**, l'origine de la transition S₁←S₀ se situe à 491.43 nm (2.53 eV). Par comparaison avec le naphthalène protoné, on voit que l'absorption de l'anthracène est aussi décalé vers le rouge malgré sa grande taille, mais il reste décalé par rapport à l'anthracène neutre pour lequel la transition S₁←S₀ commence à 361 nm (3.44 eV) [46].

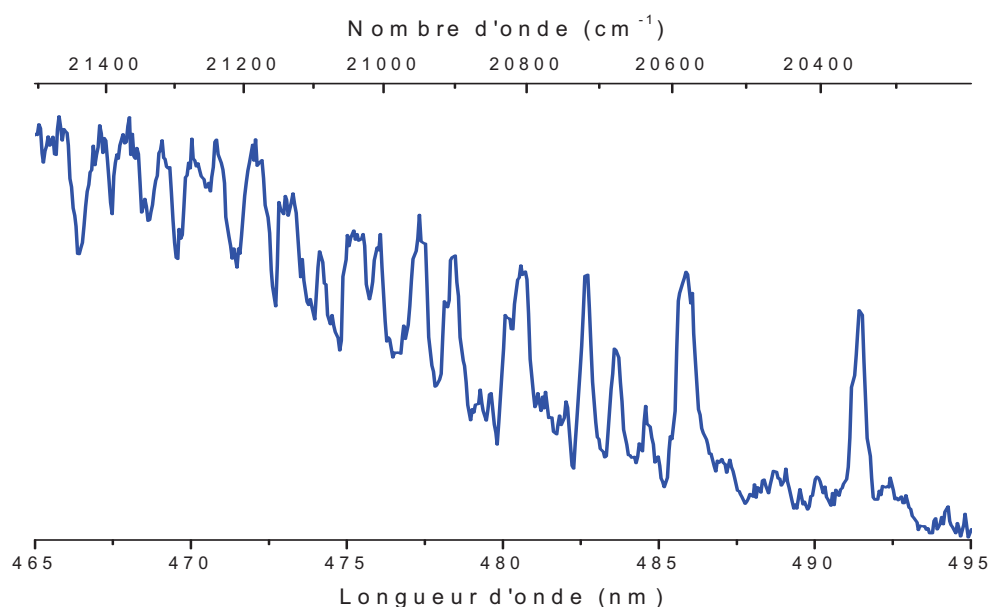


Figure 3-30 : spectre de photofragmentation de l'anthracène protoné, la transition S₁-S₀ a un seuil à 491.43 nm.

Dans une étude récente de l'anthracène protoné en matrice de néon à une température de 6 K [47] l'isomère C₁ a été observé pour une valeur de la transition S₁←S₀ égale à 493.8 nm.

Calculs *ab-initio*

Les calculs *ab-initio* effectués (MP2/CC2, SVP) pour calculer les transitions verticale et adiabatique pour les trois isomères (Tableau 3-3) montrent que la valeur de la transition adiabatique corrigée avec le Δ ZPE de l'isomère C₁ est de 2.50 eV (496.50 nm), elle est la plus proche de celle mesurée expérimentalement. Par contre les transitions calculées pour les isomères C₂, C₃ sont décalées dans le rouge (les observations de Knorke *et al.* dans l'infrarouge [45] ne montrent que la présence de C₁).

Tableau 3-3 : énergie de l'état excité et de l'état fondamental de l'anthracène protoné (calculs MP2/CC2, SVP).

Isomère	Transition verticale S ₁ ←S ₀ (eV)	Transition verticale S ₂ ←S ₀ (eV)	Transition adiabatique S ₁ ←S ₀ (eV)	Transition adiabatique S ₁ ←S ₀ (nm)
C ₁	2.90	3.20	2.7/ (2.50 correction Δ ZPE)	459.72/(496.50 correction Δ ZPE)
C ₂	2.00	5.00	1.70	730.15
C ₃	1.90	5.00	1.60	775.78

Pour l'isomère C₁ le calcul (MP2/CC2, SVP) montre que dans l'état fondamental et le premier état excité la molécule n'a plus la symétrie plane, l'atome de carbone attaché aux deux atomes d'hydrogène sort du plan de la molécule, qui se plie de 10° (Figure 3-31).

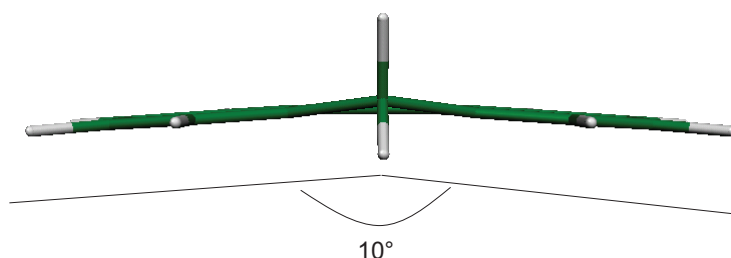


Figure 3-31: anthracène protoné dans l'état fondamental. Dans le premier état excité la géométrie est similaire (MP2/CC2, SVP).

Par contre avec la méthode (DFT/TD-DFT, SVP/ B3-LYP), la molécule reste plane dans l'état fondamental et dans l'état excité.

3.6.3 Analyse des vibrations de l'anthracène protoné

On a simulé le spectre de vibration dans le premier état excité en utilisant deux méthodes de calcul : un calcul (MP2/CC2, SVP), le spectre obtenu est présenté sur la (Figure 3-32-b) et un calcul (DFT/TD-DFT, SVP) (Figure 3-32-c).

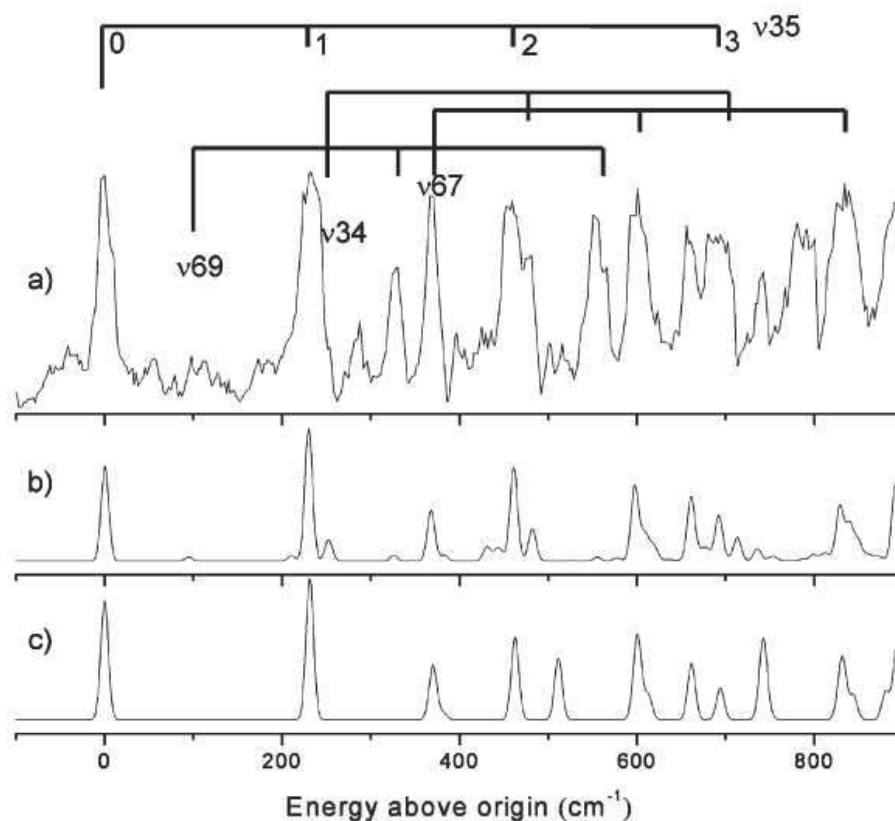


Figure 3-32 : Comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés pour l'anthracène protoné. (a) spectre expérimental, (b) spectre simulé en utilisant la méthode CC2, la molécule est non plane; (c) spectre simulé en utilisant la méthode TD-DFT, la molécule reste plane. (température de 0 K)

(Figure 3-32-a). La comparaison entre les spectres expérimentaux et théorique montre que :

- Les deux méthodes font apparaître deux mode vibrationnels ν_{35} à 232 cm^{-1} (il correspond à l'ouverture de l'angle au centre (CCC), et le mode ν_{67} à 371 cm^{-1} (**Figure 3-33**). les intensités des bandes et leurs positions sont en bon accord avec les valeurs du spectre expérimental.

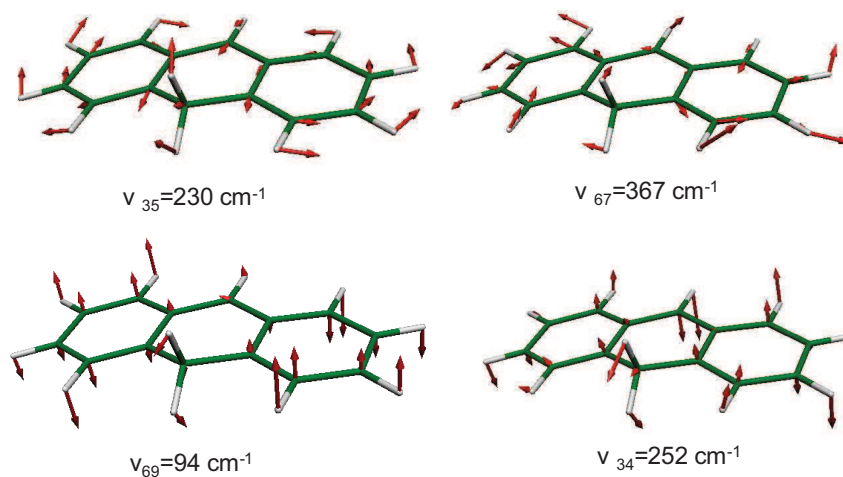


Figure 3-33: les modes vibrationnels les plus actifs pour l'anthracène protoné.

- Les deux modes v_{69} , v_{34} apparaissent seulement dans le spectre simulé avec la méthode CC2 (dans le spectre expérimental ces deux modes sont actifs).

Les calculs avec la méthode MP2/CC2 sont plus en accord avec le spectre expérimental, en conséquence la géométrie de la molécule n'a pas une symétrie plane. L'attribution des bandes vibrationnelles observées dans le spectre de l'anthracène protoné est présentée dans le tableau donné en appendice).

3.6.4 Comparaison avec les modes vibrationnels actifs dans la molécule neutre

Si on compare le spectre expérimental de l'anthracène protoné avec celui de l'anthracène neutre mesuré par Lambert *et al.*[46] (Figure 3-34), on trouve que :

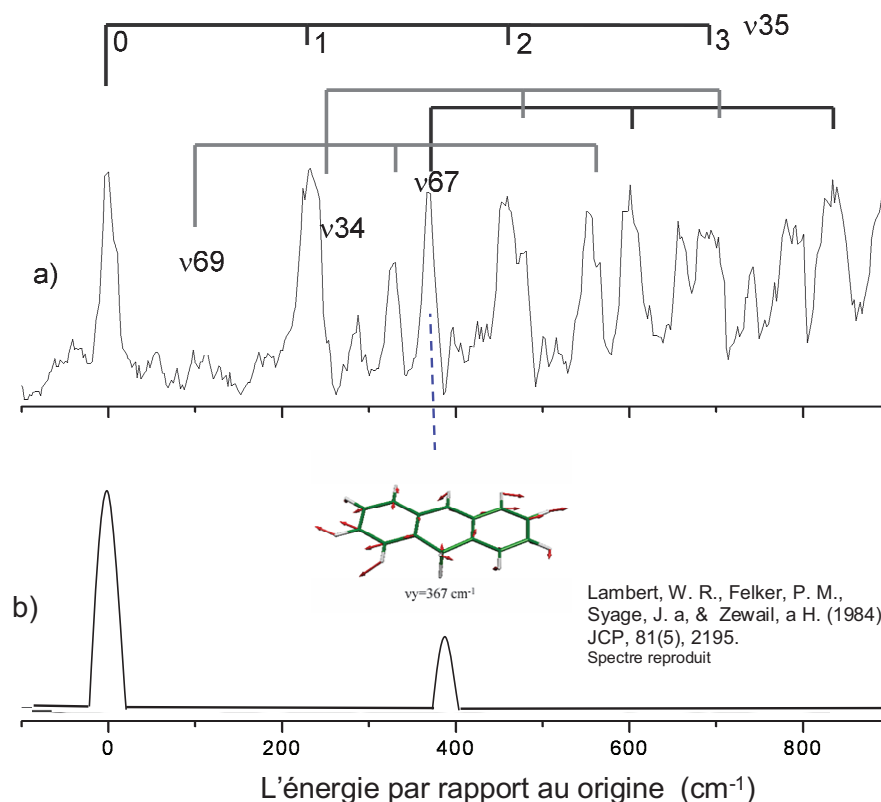


Figure 3-34: modes de vibration actifs de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, a) pour l'anthracène protoné b) pour l'anthracène neutre d'après (Lambert *et al.*[46]).

- Dans la région spectrale comprise entre 0 et 800 cm^{-1} , un seul mode de vibration est observé pour l'anthracène neutre à une fréquence de 390 cm^{-1} (c'est l'équivalent du mode V67 de l'anthracène protoné).
- La transition 0-0 de l'anthracène neutre est plus intense que celle de l'anthracène protoné.
- Le spectre de l'anthracène protoné est plus riche en vibrations que celui de l'anthracène neutre.

Ces différences sont dues à ce que l'anthracène protoné subit un changement de géométrie dans le premier état excité contrairement à l'anthracène neutre, comme c'est le cas pour le naphthalène protoné.

3.7 Le tétracène protoné

Le tétracène protoné a un poids moléculaire de 229.3 Son évaporation requière une température relativement élevée, $T = 250^{\circ}$ que la vanne normale (« general valve ») ne peut pas supporter, on a donc utilisé une vanne spéciale conçue par Ebata *et al.* [48], et réalisée en Vespel.

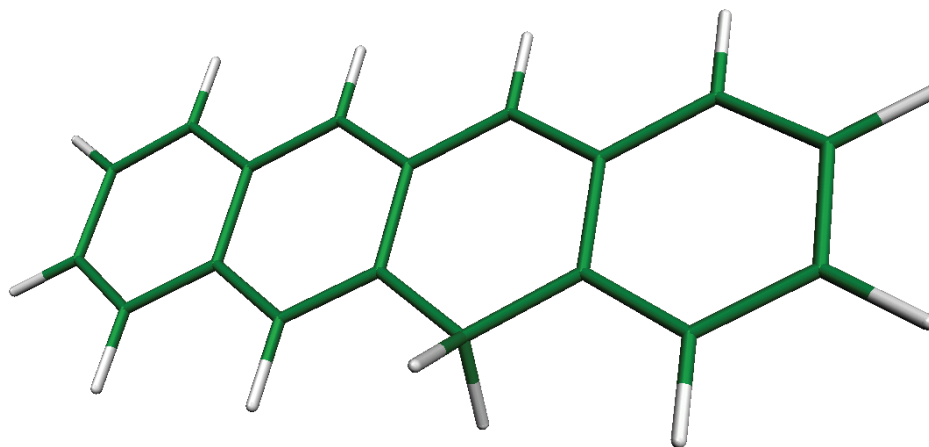


Figure 3-35 : Tétracène protoné, l'isomère C₁ le plus bas en énergie.

3.7.1 La géométrie la plus stable

Les calculs *ab-initio* (MP2, SVP) dans l'état fondamental montrent qu'il existe trois isomères C₁, C₂ et C₃ (Figure 3-36) dépendant du site de protonation.

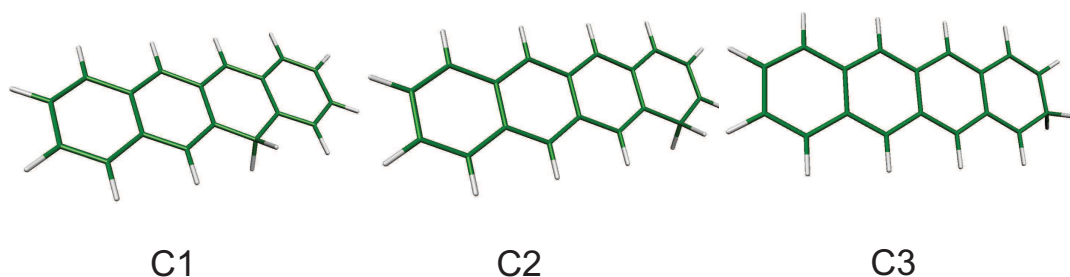


Figure 3-36: les trois isomères de tétracène protoné, l'isomère C1 est celui de plus basse énergie.

L'isomère le plus stable en énergie est C₁, les deux autres isomères ont les énergies suivantes $\Delta E_{C1-C2} = -0.64$ eV, $\Delta E_{C1-C3} = -0.79$ eV. Ces résultats sont en accord avec des calculs précédents [45].

3.7.2 Le spectre d'absorption S_1-S_0

Le spectre de photofragmentation obtenu pour le tétracène protoné est présenté sur la Figure 3-37. Le seuil de transition $S_1 \leftarrow S_0$ est localisé à 1,83 eV (679,9 nm). Comparé à ceux du naphthalène protoné et de l'anthracène protoné, on remarque qu'il est décalé vers le rouge de façon significative. Il est aussi décalé de 180 nm par rapport à celui du tétracène neutre (496.5 nm) [49].

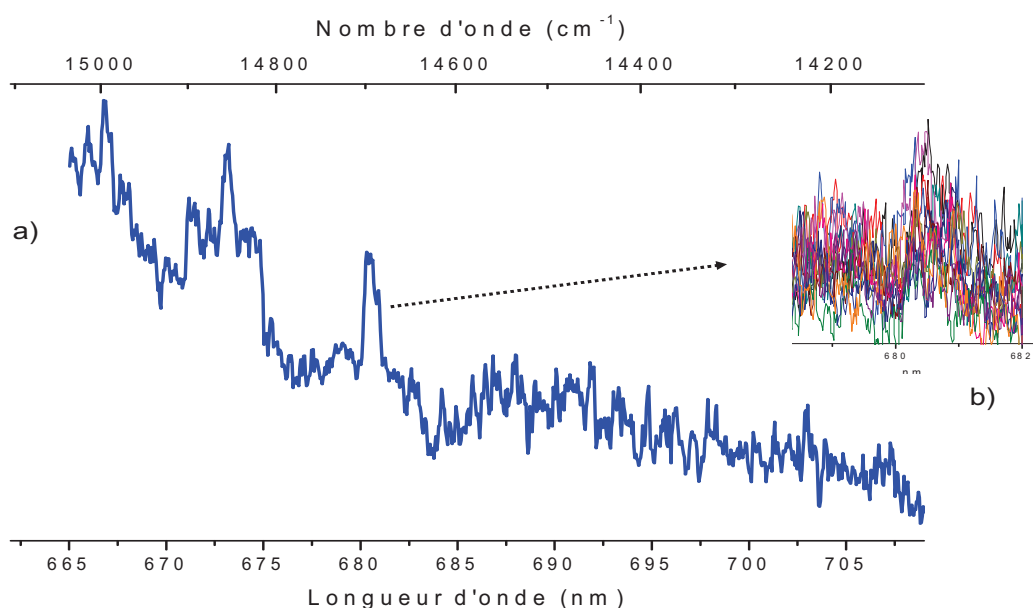


Figure 3-37 : a) spectre de photofragmentation du tétracène protoné, (a) spectre moyenné de plusieurs balayages, (b) enregistrement de plusieurs balayages autour de la transition 0-0.

Le fait que le spectre observé soit résolu vibrationnellement prouve que le changement de géométrie en S_1 est petit.

3.7.3 Calculs *ab-initio*

Les transitions $S_1 \leftarrow S_0$ pour les deux isomères C_2 et C_3 sont situées dans l'infrarouge, alors que seul l'isomère C_1 absorbe dans le visible. Ce qui nous permet d'attribuer le spectre observé à cet isomère (cet isomère a aussi été le seul observé par Knorke *et al.* en spectroscopie infrarouge [45]).

Tableau 3-4 donne les énergies de transition verticale et adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ pour les trois isomères C_1 , C_2 et C_3 , et l'énergie de transition verticale $S_2 \leftarrow S_0$ pour les mêmes isomères.

Les transitions $S_1 \leftarrow S_0$ pour les deux isomères C_2 et C_3 sont situées dans l'infrarouge, alors que seul l'isomère C_1 absorbe dans le visible. Ce qui nous permet d'attribuer le spectre observé à cet isomère (cet isomère a aussi été le seul observé par Knorke *et al.* en spectroscopie infrarouge [45]).

Tableau 3-4 : transitions verticales et adiabatiques pour les isomères C_1 , C_2 , C_3 (MP2/CC2, SVP)

Isomère	Transition verticale $S_1 \leftarrow S_0$ (eV)	Transition verticale $S_2 \leftarrow S_0$ (eV)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ (eV)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ (nm)
C_1	2.16	2.93	1.90	653.29
C_2	1.48	2.85	1.19	1041.88
C_3	1.40	2.88	1.13	1094.90

Le calcul montre aussi que dans l'état fondamental et le premier état excité le tétracène protoné n'est pas plan (comme c'était le cas pour l'anthracène protoné). L'atome de carbone attaché aux deux atomes d'hydrogène sort du plan de la molécule et la molécule se plie suivant un angle d'environ 10° .

3.7.4 Analyse des vibrations du tétracène protoné.

Seuls les niveaux vibrationnels de l'état fondamental ont été calculés. Un mode actif à 154 cm^{-1} (Figure 3-38) correspond à l'ouverture de l'angle CCC. Il est équivalent au mode à 232 cm^{-1} observé dans l'anthracène protoné et au mode ν_{34} à 335 cm^{-1} dans le naphthalène protoné. Le deuxième mode a une fréquence de 303 cm^{-1} (Figure 3-38). Il correspond à une déformation du squelette carbonée et est équivalent au mode à 371 cm^{-1} de l'anthracène protoné, et au mode de ν_{32} à 481 cm^{-1} du naphthalène protoné. Les valeurs expérimentales des modes correspondants sont de 160 cm^{-1} et 300 cm^{-1} .

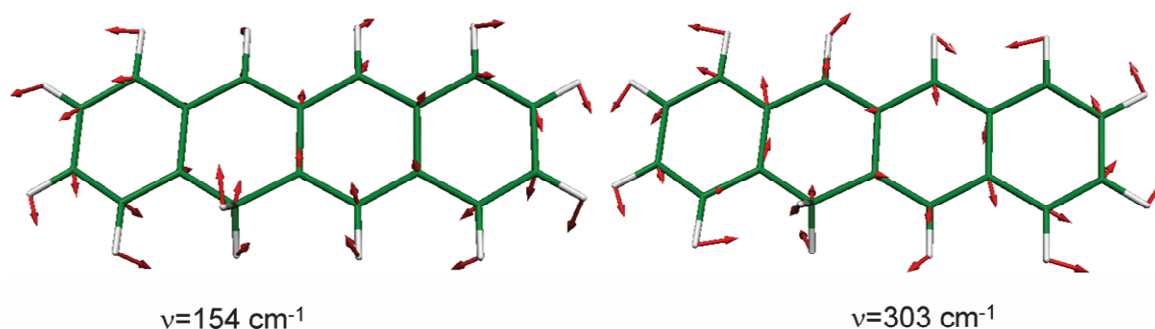
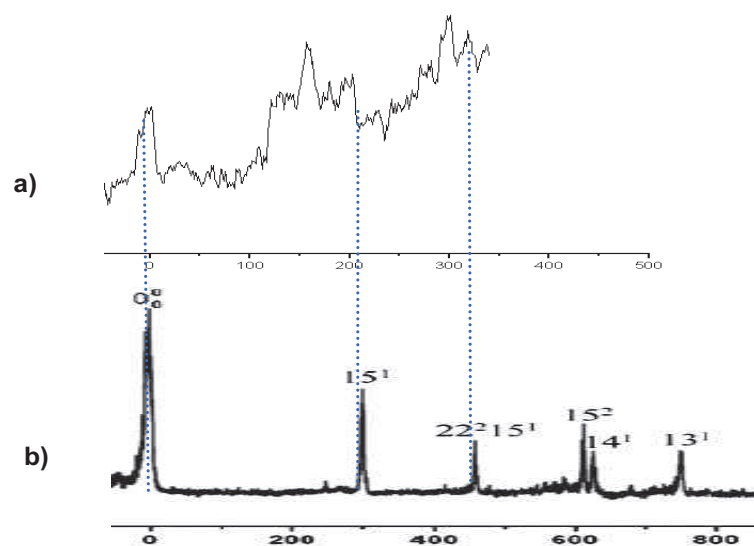


Figure 3-38 : les deux modes actifs du tétracène protoné.

3.7.5 Comparaison avec les vibrations de la molécule neutre

On peut effectuer une comparaison similaire à celle faite dans le cas du naphthalène et de l'anthracène protonés. Si on compare les modes vibrationnels actifs du tétracène protoné avec ceux du tétracène neutre [46] (Figure 3-39), on en déduit les mêmes effets que ceux résultant du changement de géométrie dans l'état excité. Le spectre du tétracène protoné est plus riche vibrationnellement que celui du tétracène neutre. La transition 0-0 n'est plus la plus intense comme c'était le cas dans le tétracène protoné. Les modes correspondants aux fréquences 154 cm^{-1} et 303 cm^{-1} ne sont pas observés dans le tétracène neutre.



Zhang, J., Pei, L., & Kong, W. (2008).
The Journal of chemical physics, 128(10), 104301.

Figure 3-39 : modes de vibration actifs pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$, a) du tétracène protoné b) du tétracène neutre [46].

3.7.6 Comparaison des transitions dans les molécules neutres et protonées, origine du décalage vers le rouge

Les structures électroniques sont similaires pour les molécules neutres et protonées (couches électroniques fermées), par contre leurs spectres d'absorption électronique sont différents. Pour les molécules neutres l'énergie de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ diminue lentement, quand la taille de la molécule augmente (Figure 3-40).

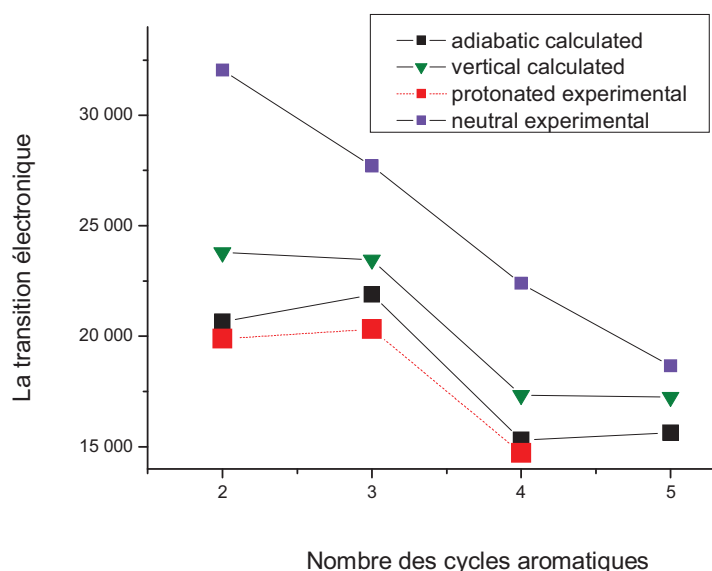


Figure 3-40: comparaison des valeurs expérimentales et calculées des transitions $S_1 \leftarrow S_0$ dans les molécules aromatiques linéaires neutres et protonées pour $n = 2, 3, 4, 5$.

En revanche pour les molécules protonées, l'énergie de transition ne montre pas un comportement monotone. La transition de l'anthracène protoné est décalée vers le bleu par rapport à celui du naphthalène protoné, la transition de tétracène protoné est décalée vers le rouge et celle du pentacène protoné ($n=5$) vers le bleu par rapport à celui de tétracène protoné. La raison de ce comportement peut être comprise à partir des calculs *ab-initio* et du transfert de charge qui accompagne les transitions électroniques.

Dans le cas de l'anthracène et du pentacène protonés, l'état excité le plus bas en énergie correspond à une transition de l'orbitale HOMO -1 vers l'orbitale LUMO, alors que pour le naphthalène et le tétracène l'état excité le plus bas en énergie correspond à une transition de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Pour les molécules ayant un nombre pair de cycles aromatiques, le naphthalène protoné et le tétracène protoné, les orbitales électroniques (Figure 3-41) montrent que l'excitation électronique correspond à la transition d'un électron de la partie non protonée de la molécule vers la partie protonée. La transition HOMO-LUMO correspond alors à un transfert de charge, l'énergie de cette transition est plus petite que celle d'une transition qui reste localisée dans la même région de la molécule (telle que la transition $\pi\pi^*$ du

naphtalène neutre ou du tétracène neutre). Cette diminution du gap HOMO-LUMO pourrait être comprise de la même façon que dans le cas du dimère de benzène protoné (paragraphe 3.3), où la transition se produit à partir de la partie protonée vers la partie non protonée de la molécule.

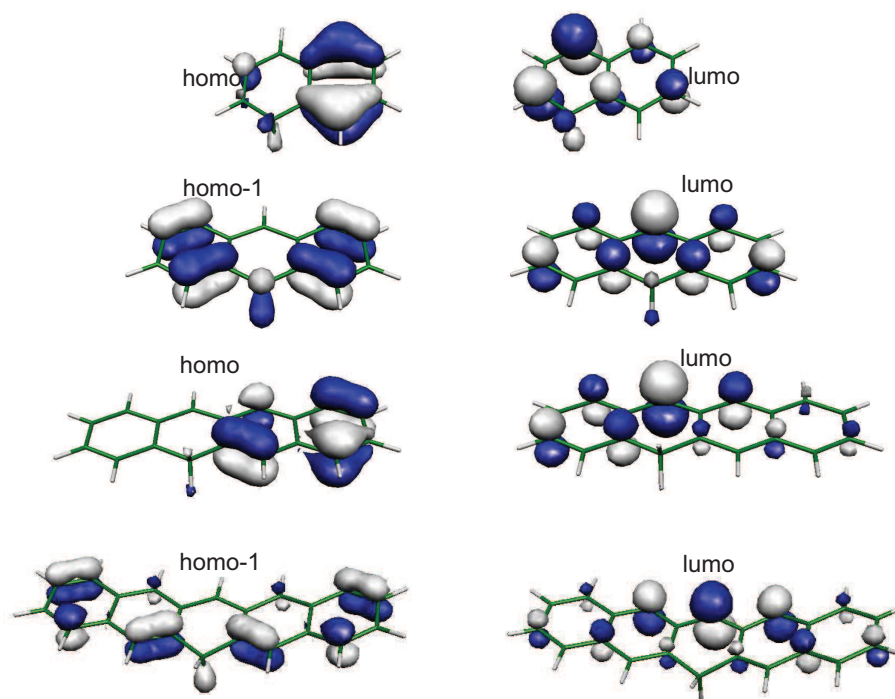


Figure 3-41: Orbitales électronique des différentes molécules protonées : naphtalène, anthracène, tétracène et pentacène.

Pour les molécules à nombre impair de cycles aromatiques, la structure la plus stable en énergie correspond à la localisation du proton sur le cycle central. Pour cette symétrie il n'y a pas de transfert de charge pour la transition (HOMO -1)-(LUMO), donc le processus d'excitation est semblable à la transition $\pi\pi^*$ dans les molécules neutres avec une énergie de transition plus grande. Cette hypothèse du transfert de charge nous permet de comprendre la différence entre les valeurs des transitions $S_1 \leftarrow S_0$ pour les molécules aromatiques protonées paires et impaires.

3.8 Bibliographie du chapitre III

- [1] “TURBOMOLE V6.0 2009, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE GmbH.” .
- [2] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, and C. Kölmel, “Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole,” *Chemical Physics Letters*, vol. 162, no. 3, pp. 165-169, 1989.
- [3] C. Møller and M. S. Plesset, “Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems,” *Physical Review*, vol. 46, no. 7, p. 618, Oct. 1934.
- [4] O. Christiansen, “The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2,” *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 5–6, pp. 409-418, Sep. 1995.
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 12, p. 997, Mar. 1984.
- [6] P. Package, “Turbomole USER’ S MANUAL,” *Optimization*, vol. 18, no. 1–2, pp. 99-108, 2010.
- [7] Western, C. M. *A Program for Simulating Rotational Structure*, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>. .
- [8] A. Schfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, no. 4. AIP, p. 2571, 1992.
- [9] T. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 2. AIP, p. 1007, 1989.
- [10] A. Schafer, C. Huber, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 8, pp. 5829-5835, 1994.
- [11] F. Weigend and M. Häser, “RI-MP2: first derivatives and global consistency,” *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, vol. 97, no. 1–4, pp. 331-340, Oct. 1997.
- [12] G. A. Olah, “Aromatic substitution. XXVIII. Mechanism of electrophilic aromatic substitutions,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 4, no. 7, pp. 240-248, 1971.
- [13] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, and G. D. Mateescu, “Stable carbocations. 215. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the benzenium, naphthalenium, and anthracenium ions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, no. 20, pp. 6299-6308, Sep. 1978.

- [14] H.-H. Perkampus and E. Baumgarten, "Proton-Addition Complexes of Aromatic Hydrocarbons," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 3, no. 12, pp. 776-783, 1964.
- [15] D. Stasko and C. A. Reed, "Optimizing the Least Nucleophilic Anion. A New, Strong Methyl⁺ Reagent," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 7, pp. 1148-1149, Jan. 2002.
- [16] D. Kuck, "Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part II. Gas phase ion chemistry of protonated alkylbenzenes (alkylbenzenium ions)," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 9, no. 6, pp. 583-630, 1990.
- [17] S. Fornarini, "Mechanistic views on aromatic substitution reactions by gaseous cations," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 15, no. 6, pp. 365-389, 1996.
- [18] P. M. Esteves et al., "Unified Mechanistic Concept of Electrophilic Aromatic Nitration: Convergence of Computational Results and Experimental Data," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 16, pp. 4836-4849, Mar. 2003.
- [19] N. Solc, O. Dopfer, and N. Solcà, "Protonated Benzene: IR Spectrum and Structure of C₆H₇⁺," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 19, pp. 3628-3631, 2002.
- [20] G. E. Douberly, a M. Ricks, P. V. R. Schleyer, and M. a Duncan, "Infrared spectroscopy of gas phase benzenium ions: protonated benzene and protonated toluene, from 750 to 3400 cm⁻¹," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 22, pp. 4869-74, Jun. 2008.
- [21] W. Jones et al., "Infrared Fingerprint of Protonated Benzene in the Gas Phase," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 18, pp. 2057-2059, 2003.
- [22] M. N. Glukhovtsev, "Is the most stable gas-phase isomer of the benzenium cation a face-protonated -complex," *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, vol. 2, no. 22, p. 2347, 1995.
- [23] R. Sumathy and E. S. Kryachko, "Multiprotonation of Benzene: A Theoretical Study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 3, pp. 510-519, Dec. 2001.
- [24] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Acid-base properties of molecules in excited electronic states utilizing ion cyclotron resonance spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3214-3225, Mar. 1977.
- [25] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Gas phase ion chemistry and photochemistry of ions generated from perfluoropropylene. Photodissociation of the perfluoroallyl cation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, no. 20, pp. 6260-6266, Oct. 1974.
- [26] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Gas phase proton affinities of molecules in excited electronic states by ion cyclotron resonance spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 1, pp. 265-266, Jan. 1976.

- [27] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Jouvet, "Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde.," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 48, pp. 11479-86, Dec. 2009.
- [28] T. Stephenson, P. Radloff, and S. Rice, "1B_{2u}?1A_{1g} spectroscopy of jet-cooled benzene: Single vibronic level fluorescence studies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 3, AIP, p. 1060, 1984.
- [29] M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvet, and O. Dopfer, "Computational study on the photophysics of protonated benzene.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 20, pp. 5865-73, May 2009.
- [30] I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, and J. P. Maier, "Electronic Transitions of Protonated Benzene and Fulvene, and of C₆H₇ Isomers in Neon Matrices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 42, pp. 14979-14985, Oct. 2010.
- [31] T. Hirata, H. Ikeda, and H. Saigusa, "Dynamics of Excimer Formation and Relaxation in the T-Shaped Benzene Dimer," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 8, pp. 1014-1024, Feb. 1999.
- [32] K. Law, M. Schauer, and E. R. Bernstein, "Dimers of aromatic molecules: (Benzene)[sub 2], (toluene)[sub 2], and benzene--toluene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 11, pp. 4871-4882, Dec. 1984.
- [33] K. H. Fung, H. L. Selzle, and E. W. Schlag, "Study of isotope effects in benzene dimers in a seeded supersonic jet," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 25, pp. 5113-5116, Dec. 1983.
- [34] P. R. R. Langridge-Smith, D. V. Brumbaugh, C. A. Haynam, and D. H. Levy, "Ultraviolet spectra of benzene clusters," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 25, pp. 3742-3746, Dec. 1981.
- [35] J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, "Mass-selective two-color photoionization of benzene clusters," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 25, pp. 3739-3742, Dec. 1981.
- [36] D. Kovaček, Z. B. Maksić, and I. Novak, "Additivity of the Proton Affinity in Aromatics: Fluorinated Naphthalenes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 6, pp. 1147-1154, Feb. 1997.
- [37] U. J. J. Lorenz, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maître, and O. Dopfer, "Infrared spectra of isolated protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: protonated naphthalene.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 46, no. 35, pp. 6714-6, Jan. 2007.
- [38] A. M. R. and G. E. D. and M. A. Duncan, "The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands," *The Astrophysical Journal*, vol. 702, no. 1, p. 301, 2009.
- [39] *Non published results. .*

- [40] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, and K. Kimura, "Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene - a laser threshold photoelectron [zero kinetic-energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 10, pp. 7763-7772, 1993.
- [41] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, and R. E. Smalley, "Jet-cooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 5, p. 2019, 1980.
- [42] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, "Jet-cooled naphthalene. II. Single vibronic level fluorescence spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 1, pp. 43-52, 1981.
- [43] S. Chakraborty et al., "Protonated benzene dimer: an experimental and ab initio study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Aug. 2009.
- [44] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvet, E. Marceca, and C. Dedonder-Lardeux, "Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 393, no. 14, pp. 17483-17489, Nov. 2010.
- [45] H. Knorke, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer, "Infrared Spectra of Isolated Protonated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *The Astrophysical Journal*, vol. 706, no. 1, p. L66-L70, Nov. 2009.
- [46] W. R. Lambert, P. M. Felker, J. A. Syage, and a. H. Zewail, "Jet spectroscopy of anthracene and deuterated anthracenes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 5, p. 2195, 1984.
- [47] I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, and J. P. Maier, "Electronic Absorption Spectra of Protonated Anthracenes and Phenanthrenes, and Their Neutrals in Neon Matrices," *The Astrophysical Journal*, vol. 728, no. 2, p. 131, Feb. 2011.
- [48] T. Ebata, "Study on the Structure and Vibrational Dynamics of Functional Molecules and Molecular Clusters by Double Resonance Vibrational Spectroscopy," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 82, no. 2, pp. 127-151, 2009.
- [49] J. Zhang, L. Pei, and W. Kong, "Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of tetracene using laser desorption for vaporization," *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 10, p. 104301, Mar. 2008.

3.9 Publications concernant chapitre III

3.9.1 Article 1

Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study

3.9.2 Article 2

Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules.

3.9.2.1 Informations Supplémentaires de l'article 2

Electronic Supplementary Information

3.9.3 Article 3

Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules: naphthaleneH⁺.

3.9.3.1 Informations Supplémentaires de l'article 3

Electronic Supplementary Information

Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study

Shamik Chakraborty,^{†,§} Reza Omidyan,^{†,||} Ivan Alata,[†] Iben B. Nielsen,[†]
Claude Dedonder,^{†,‡} Michel Broquier,^{†,‡} and Christophe Juvet^{*,†,‡}

Centre Laser de l'Université Paris Sud (EA. 4127), Bât. 106, Univ. Paris-Sud 11 -
91405 Orsay Cedex, France, and Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS
(UPR 3361), Bât. 210, Univ. Paris-Sud 11 - 91405 Orsay Cedex, France

Received April 21, 2009; E-mail: christophe.juvet@u-psud.fr

Abstract: The excitation spectrum of the protonated benzene dimer has been recorded in the 415–600 nm wavelength range. In contrast to the neutral iso-electronic benzene dimer, its absorption spectrum extends in the visible spectral region. This huge spectral shift has been interpreted with ab initio calculations, which indicate that the first excited states should be charge transfer states.

Introduction

The characterization of structure, dynamics, and electronic properties of protonated molecules, mainly organic molecules, is of fundamental interest in physical organic chemistry. This transient species is important to study for understanding the dynamics and selectivity of chemical processes. Protonated aromatic molecules (AH⁺) are commonly recognized as the intermediates in electrophilic aromatic substitution reactions (EAS),¹ one of the most commonly encountered reaction mechanisms in organic chemistry.² Molecular level understanding of the mechanistic details of EAS type of reactions solely depends on characterization of AH⁺ species. Protonated aromatic molecules play a role as short-lived intermediates in a broad variety of environments, from astrochemistry and organic chemistry to hydrocarbon plasma (e.g., flame combustion),^{3–5} engine gas exhaust,⁶ and biophysics. The effects of protonation on aromatic biomolecules is an interesting issue for models rationalizing the UV photostability of biological macromolecules, such as proteins and DNA.^{7–11}

Although these species are important intermediates, little is known^{12,13} about their geometric and electronic structure, reactivity, and dynamics, even for simple isolated AH⁺ ions. Recent developments of efficient ion sources, ion trapping techniques, and sensitive IR spectroscopic detection have stimulated substantial progress in the characterization of the geometric structure of isolated and microsolvated AH⁺ ions in the gas phase. High-resolution IR lasers coupled with supersonic expansion techniques and different ion sources make it possible to record high-resolution IR spectra of cold protonated aromatic molecules in their ground electronic state.^{14–20}

If the information on excited states of protonated molecules is sparse, even less is known on excited states of protonated clusters. To our knowledge, the only experiment reported at present is the experiment of Mercier et al.²¹ where it has been shown that complexation with two water molecules induces a considerable lengthening of the very short lifetime of free protonated tryptophan from the femtosecond time scale to the picosecond range. This effect has been explained by a quite general process, which needs to be studied in detail: as in many aromatic protonated species, a low lying excited state corresponding to the transfer of an electron from the aromatic ring

[†] Centre Laser de l'Université Paris Sud.

[‡] Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS.

[§] Present address: Institut fuer Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36 D-10623, Berlin, Germany.

^{||} Present address: Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan 84154, Iran.

- (1) Olah, G. A. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 240.
- (2) Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5th ed.; Wiley: New York, 2001.
- (3) Pasquiers, S. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **2004**, *28*, 319–324.
- (4) Pasquiers, S.; Postel, C.; Magne, L.; Puech, V.; Lombardi, G. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2004**, *7*, 108–115.
- (5) Magne, L.; Pasquiers, S.; Blin-Simiand, N.; Postel, C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 3112–3127.
- (6) Kiendler, A.; Arnold, F. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2979–2984.
- (7) Kang, H.; Juvet, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Martrenchard, S.; Charrière, C.; Gregoire, G.; Desfrancois, C.; Schermann, J. P.; Barat, M.; Fayeton, J. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084307.
- (8) Kang, H.; Juvet, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Martrenchard, S.; Gregoire, G.; Desfrancois, C.; Schermann, J. P.; Barat, M.; Fayeton, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 394–398.
- (9) Boyarkina, O. V.; Mercier, S. R.; Kamariotis, A.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2816–2817.

- (10) Gregoire, G.; Dedonder-Lardeux, C.; Juvet, C.; Desfrancois, C.; Fayeton, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 78–82.
- (11) Fujihara, A.; Matsumoto, H.; Shibata, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1457–1463.
- (12) Freiser, B. S.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3136–3139.
- (13) Freiser, B. S.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3214–3225.
- (14) Hudgins, D. M.; Bauschlicher, C. W.; Allamandola, L. J. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57*, 907–930.
- (15) Solcà, N.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3628–3631.
- (16) Dopfer, O. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 437.
- (17) Solcà, N.; Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10470–10482.
- (18) Dopfer, O. *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 540–551.
- (19) Lorenz, U. J.; Solcà, N.; Lemaire, J.; Maitre, P.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6714–6716.
- (20) Douberly, G. E.; Ricks, A. M.; Schleyer, P. v. R.; Duncan, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4869.
- (21) Mercier, S. R.; Boyarkina, O. V.; A., K.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Cascella, M.; Rothlisberger, U.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16938–16943.

toward the proton is present. The addition of one electron on this proton leads to the formation of a hypervalent Rydberg type structure, which should be highly unstable and leads to fast reorganization of the molecule.^{22,23} In the solvation process, this Rydberg state is destabilized and pushed at higher energy, and thus the optically accessible excited state becomes more stable as observed for protonated tryptophan case with two water molecules.

Protonated molecules and clusters are iso-electronic to the neutral systems, and usually in neutral systems, the complexation process leads to very small changes in the electronic transitions (except in the case where excitation triggers a chemical reaction). We will see that complexation induces drastic change in the electronic transitions of protonated systems.

As a first study, we have investigated a simple system, the protonated benzene dimer, and we report the first observation of its excitation spectrum that is strongly perturbed as compared to the excitation spectrum of neutral benzene dimer. The neutral benzene dimer has been the subject of many investigations.^{24–33} Indeed, the formation of the dimer in the neutral system has the effect of breaking the D_{6h} symmetry, which allows the S_1-S_0 origin transition to be observed. The spectral shift measured on the origin as well as on the vibronic transitions is very small as expected for a van der Waals interaction.^{34–36}

In this Article, we report the S_1-S_0 electronic excitation spectrum of protonated benzene dimer (BBH^+) as compared to the benzene dimer radical cation (BB^+) spectrum in the wavelength range of 413–600 nm. Experimental results are supported by ab initio quantum chemical computations.

Experimental Details

Protonated benzene dimer and benzene dimer radical cation are produced in a pulsed high voltage electric discharge source. The electric discharge source is coupled to a pulsed nozzle (General Valve) of 200 μm diameter. Hence, ions are produced in a supersonically expanded molecular beam. Two 20 mm diameter brass plates are mounted on the valve head to achieve the discharge along the molecular beam axis. The first plate is placed 1 mm downstream from the valve orifice. A 1 mm thick Teflon spacer is placed between the valve and the first brass plate for electrical isolation. The second plate is isolated from the first one by a 3 mm

thick Teflon spacer. An approximately 500 ns wide, 1000 V pulse is generated with a home-built high voltage power supply and applied on the first plate, the second plate being grounded. It produces a discharge in the middle of the 200–250 μs wide gas pulse along the molecular beam path. The gas mixture consists of 50% of He and 50% of H_2 seeded with benzene vapor (benzene from Sigma-Aldrich is used without any further purification). The buffer gas mixture is sent through the benzene kept in a container outside the chamber. Benzene has a very high vapor pressure, and its concentration during the experiment is controlled by cooling the sample container with ice–water. The typical stagnation pressure is about 2 bar. The typical working pressure in the source chamber was 1×10^{-5} mbar, and in the TOFMS chamber it was 2×10^{-6} mbar.

The expansion of produced ions in the molecular beam is collimated by a 5 mm diameter skimmer at a distance of 10 cm downstream from the nozzle orifice. The collimated ion beam is then passed into a second differentially pumped chamber.

The ions produced in the source chamber are pulsed extracted into a reflectron time-of-flight mass spectrometer. The mass spectrometer is in the perpendicular direction to the molecular beam axis. A reasonably good mass resolution is achieved with a field free time-of-flight distance of 157 cm before the channel plate detector. In this condition, two masses, $m/z = 156$ for benzene dimer radical cation (BB^+) and $m/z = 157$ for protonated benzene dimer cation (BBH^+), are well resolved. Laser-induced photofragmentation is carried out using a 10 Hz, nanosecond OPO laser (Euroscan). The third harmonic (355 nm) of the $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (Quintel YG981C) laser pumps the BBO crystal of the OPO laser, delivering a tunable wavelength range of 415–670 nm with an output power in the range of 10–15 mJ.

One of the problems of this experiment is that the photofragments issued from BBH^+ are BH^+ and may be C_6H_5^+ , which are already present in the beam (produced in the discharge source) and are extracted together with all other ions. To detect the weak photoproduct signal on top of the ion signal coming from the beam is not possible unless these ions have been removed before arriving in the region of interaction with the laser. Instead of looking at the ionic photoproduct, it is simpler to detect the neutral product as it was done to study the photodissociation of benzene cluster radical cations.³⁷ The scheme of the experiment is depicted in Figure 1.

The ions from the discharge are extracted and accelerated to the first field free region of the mass spectrometer by two electrodes. The voltages on these plates (~ 2200 and ~ 1800 V) are pulsed and adjusted to focus temporally the ions in the interaction region (Wiley Mac-Laren conditions) located 10 cm before the channel plate detector 1. Between the interaction region and the detector, the reflectron grids repel the ions (parent and products), which can eventually be detected on a second pair of channel plates (detector 2) after a second field free region.

The first detector is detecting all of the neutral species produced from fragmentation of accelerated ions, which includes the fragments produced by the laser and those produced by collisions with the residual gas in the field free region. To discriminate between the photoproducts and the collisional background, the laser is interacting with the ions in a region held at a fixed potential of -2 kV where the parent ions gain a kinetic energy of ~ 4 keV. The interaction zone is very short (2 cm) so that the number of neutral fragments produced by collision in this region is very small and can be neglected. The neutral fragments produced from the photofragmentation process will have the same velocity as their parent ions. The arrival time on detector 1 of the neutral fragments produced in the interaction region or in the field free region is presented in Figure 2. The narrow peak corresponds to the neutral particles produced in the interaction region from ions having a kinetic energy of 4 keV, whereas the broad peak corresponds to

- (22) Gregoire, G.; Jouvot, C.; Dedonder, C.; Sobolewski, A. L. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 398–404.
- (23) Gregoire, G.; Jouvot, C.; Dedonder, C.; Sobolewski, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6223–6231.
- (24) Janda, K. C.; Hemminger, J. C.; Winn, J. S.; Novick, S. E.; Harris, S. J.; Klemperer, W. J. *Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1419–1421.
- (25) Hopkins, J. B.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3739–3742.
- (26) Langridge-Smith, P. R. R.; Brumbaugh, D. V.; Haynam, C. A.; Levy, D. H. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3742–3746.
- (27) Fung, K. H.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5113–5116.
- (28) Law, K.; Schauer, M.; Bernstein, E. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4871–4882.
- (29) Henson, B. F.; Hartland, G. V.; Venturo, V. A.; Felker, P. M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2189–2208.
- (30) Scherzer, W.; Krätzschar, O.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47a*, 1248–1252.
- (31) Ebata, T.; Hamakado, M.; Morioka, S.; Morioka, Y.; Ito, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 33–41.
- (32) Arunan, E.; Gutowsky, H. S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4294–4296.
- (33) Hirata, T.; Ikeda, H.; Saigusa, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1014–1024.
- (34) Spirko, V.; Engvist, O.; Soldan, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W.; Hobza, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 572–582.
- (35) Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.
- (36) Dinadayalane, T. C.; Leszczynski, J. *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 11–20.

- (37) Nakai, Y.; Ohashi, K.; Nishi, N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 472–480.

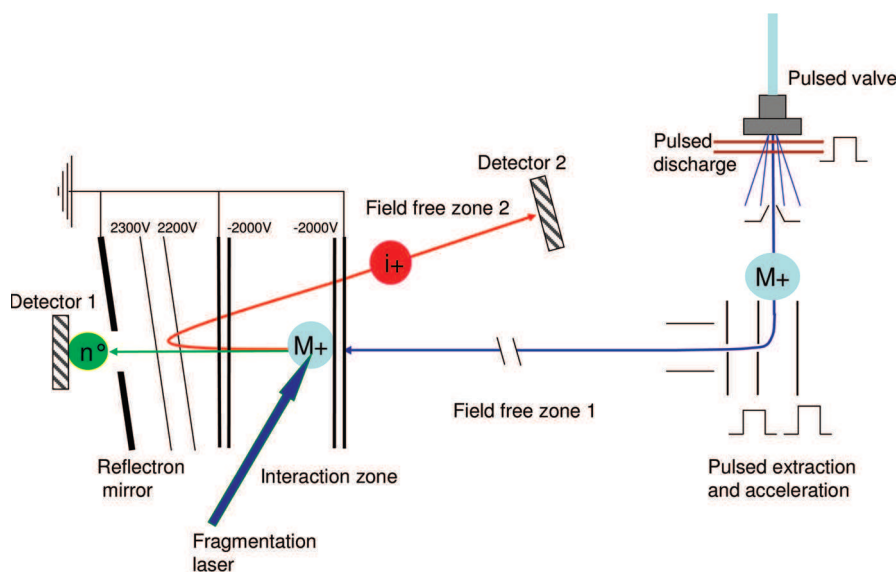


Figure 1. Scheme of the experimental setup: the ions are formed in an electric discharge located just after the pulsed valve generating the supersonic expansion. The jet is skimmed, and the parent ions are extracted and accelerated with pulsed voltages and enter a first field free region. They enter the interaction zone located just in front of the electrostatic reflector where they are excited with the laser and photofragmented. The ions are selected by their arrival time in the interaction region. The interaction zone is held at a fixed potential so that the neutral fragments have a sufficient kinetic energy to be detected efficiently on detector 1 and differentiated from collision-induced fragments. The unfragmented parent ions can be reflected and detected after the second field free region on a second microchannel plate detector 2.

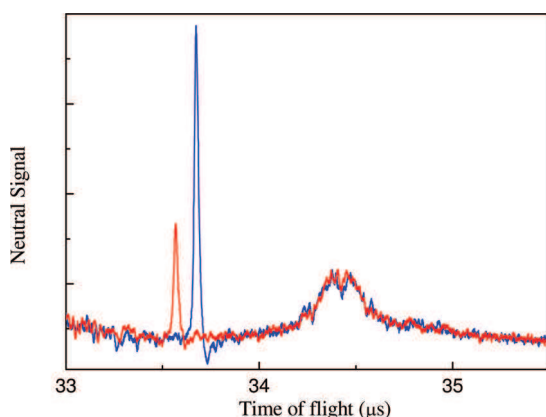


Figure 2. Time of flight spectra of the neutral fragments arriving on detector 1: in the red trace, the laser delay is adjusted to dissociate the BB^+ ions; for the blue trace, the delay is fixed to dissociate the BBH^+ ions. The broad peak corresponds to collision-induced dissociations.

collision-induced neutral fragments produced in the long field free region from ions having a kinetic energy of 2 keV. Hence, the neutral particles produced in the interaction region reach the detector at earlier time as compared to those produced in the field free region. The kinetic energy of a parent ion changes due to a collision. This leads to a distribution in kinetic energy when fragmentation occurs, resulting in a velocity distribution for the neutral fragments, which is reflected in the broadening of the signal observed on detector 1. The kinetic energy release in the fragmentation process is in the order of one electronvolt in the center of mass frame, which is very small as compared to the kinetic energy of the parent in the center of mass (2 or 4 keV).

The laser arrival time is adjusted to select the parent ion. In Figure 2, the red curve is the signal of neutral photofragments recorded when BB^+ ions ($m/z = 156$) are selected, while the blue spectrum corresponds to fragmentation of BBH^+ ions ($m/z = 157$), a typical laser time delay of 100–120 ns being used to select either BB^+ or BBH^+ . These signals have been recorded at $\lambda = 460$ nm where both the BB^+ and the BBH^+ are absorbing and shows that the BBH^+

signal is larger than the BB^+ signal. The signal recorded at $m/z = 157$ includes a contribution from the BB^+ isotope with one C^{13} atom, which is 12% of the $m/z = 156$ BB^+ signal, and will thus represent 5% of the signal observed at $m/z = 157$, which is the same order of magnitude as the noise.

When the fragmentation spectrum is recorded, the fluctuation in the discharge source is taken into account by monitoring the collision-induced signal at the same time as the photoinduced signal. The signal from the MCP detectors is sent to the digitizing storage oscilloscope that was interfaced to a PC.

The ions stay in the interaction region for 400 ns, and one can differentiate photofragmentation events that occur in the interaction region or after the interaction region by the arrival time of the fragments on the detector: the fragmentation in the interaction region is the peak at short time, and the signal from fragmentations occurring after the interaction zone should be a narrow peak on top of the broad collision-induced signal (after the interaction region, the kinetic energy of the parent ion is back to 2 keV). Thus, one can get some information on the fragmentation time as it has been shown by recent experiments.^{38–40} The time resolution can be improved to 30 ns if the ions are dissociated in an electric field (1 kV/cm) in place of a fixed voltage.³⁸ In an electric field, the kinetic energy of the parent ion is varying as it travels in the interaction region. Because the velocity of the neutral fragments is the same as that of their parents when fragmentation occurs, the arrival time of the neutrals will be between the narrow peak and the broad peak (Figure 2) and represents a direct measurement of the time at which the fragmentation occurs.

It is clear that the experimental method presented here is not so commonly used among people working with ions. This method is efficient to investigate the absorption spectroscopy of ions using the photodissociation technique because it always produces a neutral fragment independent of the branching ratio. The major drawback

(38) Lucas, B.; Barat, M.; Fayeton, J. A.; Jouvet, C.; Carcabal, P.; Gregoire, G. *Chem. Phys.* **2008**, *347*, 324–330.

(39) Lucas, B.; Barat, M.; Fayeton, J. A.; Perot, M.; Jouvet, C.; Gregoire, G.; Nielsen, S. B. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164302.

(40) Lepere, V.; Lucas, B.; Barat, M.; Fayeton, J. A.; Picard, Y. J.; Jouvet, C.; Carcabal, P.; Nielsen, I.; Dedonder-Lardeux, C.; Gregoire, G.; Fujii, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5330–5334.

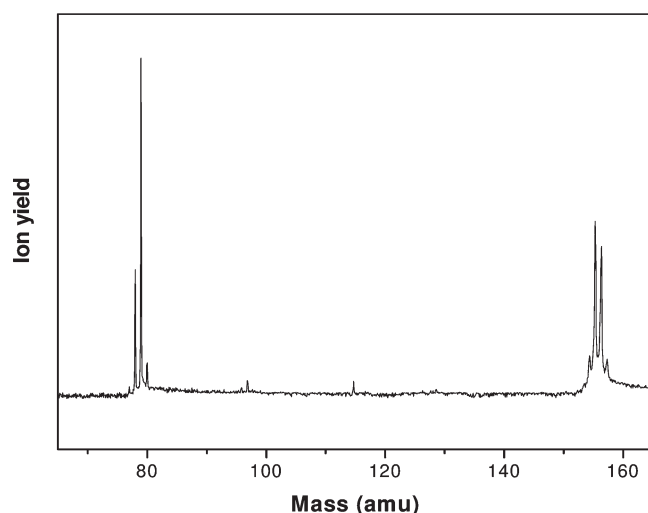


Figure 3. TOF mass spectrum obtained by the discharge source coupled with a supersonic jet for a gas mixture of helium and hydrogen seeded with benzene vapor.

is that there is no information on this branching ratio of the fragmentation process.

Calculations

Ab initio calculations for protonated benzene dimer have been performed with the TURBOMOLE program package,⁴¹ making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals.⁴² The equilibrium geometry of the protonated benzene dimer in its closed-shell singlet ground electronic state (S_0) has been determined with the MP2 method. Excitation energies and equilibrium geometry of the lowest excited singlet state have been determined at the CC2 level, making use of the recently implemented CC2 analytic gradients.^{43–45} All calculations were performed with the correlation-consistent polarized valence double- ζ (cc-pVDZ),⁴⁶ with some comparison with the TZVP basis set. The basis set superposition error (BSSE) is obtained using the counterpoise method.⁴⁷

Results and Discussion

The BBH^+ and BB^+ ions were observed in the mass spectrum of cold molecular beam produced by discharge ion source. The mass spectra were recorded under different stagnation pressures, different discharge condition, and with different concentration of hydrogen to optimize the conditions. A typical mass spectrum obtained at 2 bar backing pressure with 50% hydrogen in helium is presented in Figure 3. The main features observed in the time-of-flight mass spectrum are the benzene ($m/z = 78$), protonated benzene ($m/z = 79$), protonated benzene with C^{13} isotope ($m/z = 80$), BB^+ ($m/z = 156$), BBH^+ ($m/z = 157$), BBH^+ with C^{13} isotope ($m/z = 158$), and higher order clusters.

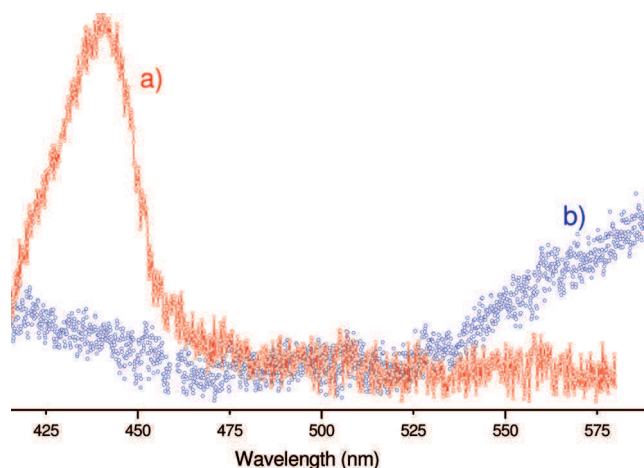


Figure 4. Photodissociation spectra recorded in the 415–600 nm wavelength range: (a) in red, photofragmentation spectrum of protonated benzene dimer BBH^+ ; and (b) in blue, photofragmentation spectrum of the radical cation BB^+ presented for comparison. This spectrum is very similar to that published by Nakai et al.³⁷

We report the photodissociation spectra of BB^+ and BBH^+ in the wavelength range of 415–600 nm (Figure 4) by detecting the neutral fragments. The photodissociation spectrum of BB^+ in the wavelength range of 400–670 nm has already been reported by Nakai et al.³⁷ The spectrum consists of two local excitation (LE) bands at 430 and 580 nm. These bands are due to the $\pi \leftarrow \pi$ and $\pi \leftarrow \sigma$ transitions of a monomer ion subunit within $(C_6H_6)_2^+$, respectively. The recorded photodissociation spectrum represented in Figure 4b looks very similar to the spectrum reported earlier in this wavelength range, with two broad local excitation bands observed for BB^+ .

The photodissociation spectrum of BBH^+ recorded in the same wavelength range using the OPO laser (Figure 4a) shows a marked difference as compared to the BB^+ excitation spectrum. The excitation spectrum of BBH^+ displays only one broad absorption band in the 415–475 nm spectral range. We have scanned up to 670 nm in the lower energy side but could not observe any more absorption.

As it can be seen in Figure 4a, no vibrational progression is observed. One reason could be the insufficient cooling of the sample. The possibility of a contribution from hot bands to the congestion of the spectrum was checked by repeating the experiment at different backing pressures (from 0.5 to 4 bar), gas composition (He/H_2 50/50 or Ar/H_2 50/50), and we could not see any structured band. In similar experimental conditions (1.5 bar, He/H_2 , 50/50), protonated benzaldehyde and its complex with water have been observed with structured vibronic bands of widths smaller than 10 cm^{-1} .

It is however difficult to ascertain whether the spectral congestion is intrinsic of the system or is due to temperature. The simultaneous excitation of different ground-state isomers of BBH^+ could also be a reason for this structureless spectral behavior.

The contribution from the fragmentation of higher order clusters into the dimer mass channel can be ruled out because their arrival time into the interaction region with respect to the laser is so different from that of BB^+ or BBH^+ that they cannot be excited simultaneously with the laser.

The fragmentation has also been realized in an electric field for both the BBH^+ and the BB^+ ions in the 460 nm

(41) Ahlrichs, R.; Bar, M.; Haser, M.; Horn, H.; Kolmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.

(42) Weigend, F.; Haser, M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.

(43) Christiansen, O.; Koch, H.; Jorgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418.

(44) Hättig, C.; Weigend, F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161.

(45) Köhn, A.; Hättig, C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5021–5036.

(46) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.

(47) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

spectral region. No significant broadening of the temporal width of the neutral peak is observed on the detector, which sets an upper limit of the fragmentation time of a few tens of nanoseconds. Because our detection depends on the fragmentation of the ion, the absence of signal below 475 nm for BBH^+ could have been interpreted as the energetical threshold for fragmentation, but in that case the fragmentation time should be very long just above threshold, and because we have not noticed any lengthening of the fragmentation time, we believe that the fragmentation threshold is at lower energy.

BBH^+ is iso-electronic with the neutral benzene dimer. The neutral benzene dimer excitation spectrum obtained by laser-induced fluorescence or REMPI measurement is found to be well resolved, starting at 262.8 nm (4.72 eV) in the UV region close to the benzene transition.^{25–28,30,33} The addition of a proton to one of the benzene molecules has a dramatic effect in the excitation spectrum, the S_1 – S_0 excitation energy being significantly red-shifted to about 450 nm for BBH^+ .

The photofragmentation spectrum observed here can be compared to the photofragmentation of protonated benzene reported by Freiser and Beauchamp¹² that shows a first absorption band with an onset at 380 nm and a maximum at 330 nm. If we compare the onsets of the absorption bands, complexation of protonated benzene with a benzene molecule thus leads to a red shift of 0.7 eV.

To understand this important red shift in the electronic transition of the protonated benzene dimer, calculations on the geometry and energies of the ground and excited states have been performed.

The geometry and binding energy of BB^+ have been reported by several groups.^{37,48–51} BB^+ can form different isomers, sandwich, distorted sandwich (parallel displaced), or T-shaped structures. High level theoretical calculation and experimental findings predict that the sandwich geometry is the global minima of the ground state for BB^+ .^{52,53}

In this study, we have carried out ab initio calculations to find out the geometry and stability of the different possible conformers of BBH^+ . The geometry of the most stable complex obtained with RI-MP2/cc-pVDZ level of theory is shown in Figure 5a. It is a parallel displaced structure where the proton is bond to one of the benzene molecules with a bond length only 0.1 Å longer than a usual CH bond. In this geometry, the two benzene molecules remain planar (or almost planar).

We tried to optimize proton bond structures in fixing the proton at equal distance between two carbon atoms of the two benzene molecules, but the structures obtained are much higher in energy (0.3 eV) and are not stable minima. When the constraints are released to reoptimize the system, these structures evolve to the most stable geometry of Figure 5a.

Two T-shaped structures have been calculated (Figure 5c and d), one in which the hydrogens (proton) are pointing

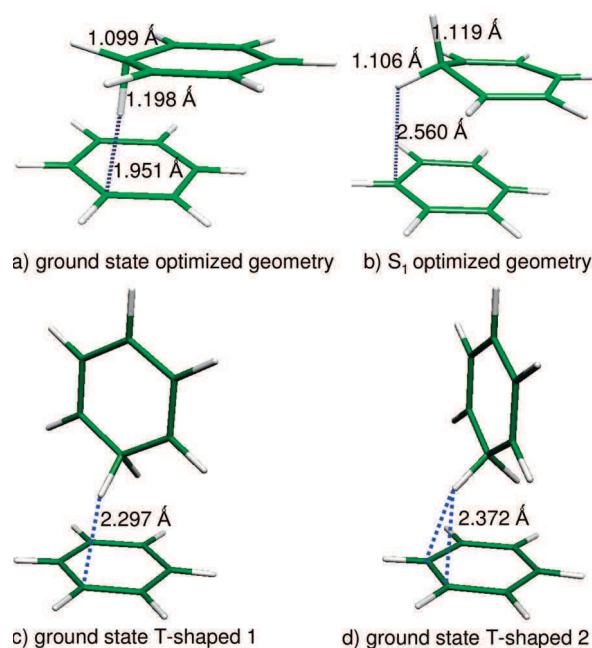


Figure 5. BBH^+ -optimized geometry: (a) ground-state geometry (RI-MP2/cc-pVDZ) of the most stable isomer; (b) first excited-state geometry obtained at the RI-CC2/cc-pVDZ level of theory; and (c) and (d) ground-state T-shaped isomers (RI-MP2/cc-pVDZ).

Table 1. Energy and Oscillator Strength for the Ground and First Excited States of the Most Stable Isomer of Protonated Benzene Dimer^a

protonated benzene dimer BBH^+ , parallel displaced isomer				
	energy (eV)	vertical transition energy	oscillator strength	orbitals
Ground-State-Optimized Geometry				
S0	0			
S1	3.61	3.61	0.2441	$\pi(1\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S2	3.76	3.76	0.0122	$\pi(2\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S3	4.48	4.48	0.0767	$\pi(\text{BH}^+)-\pi^*(\text{BH}^+)$
S1-Optimized Geometry				
S0	0.75			
S1	2.29	1.54		$\pi(1\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S2	3.16	2.41		$\pi(2\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$

^a All of the energies are scaled with respect to the optimized ground-state energy.

toward carbon atoms of the ring, and one in which BH^+ is rotated by 30° along the benzene C_6 axis, the proton pointing between two carbon atoms. These two T-shaped isomers have the same energy (less than 10^{-4} eV energy difference) and are slightly higher in energy ($\Delta E = 0.04$ eV in MP2/cc-pVDZ and 0.08 eV in MP2/TZVP) than the most stable structure. We thus cannot neglect the contribution of the T-shaped structure of BBH^+ to the broad absorption band observed.

The binding energy of the most stable isomer of BBH^+ , calculated at the MP2 level of theory with the cc-pVDZ basis set, including ZPE and BBSE corrections, amounts to 0.49 eV in the ground state, in good agreement with the experimental value reported in the literature.⁵¹

The vertical transition energies for the lowest BBH^+ excited states have been computed at the RI-CC2 level of theory starting from the ground-state geometry and are listed in Table 1.

The first and second excited states correspond to charge transfer states where an electron of a π orbital (HOMO orbital

- (48) Rusyniak, M.; Ibrahim, Y.; Alsharaeh, E.; Mautner, M. M.-N.; El-Shall, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7656–7666.
- (49) Hiraoka, K.; Fujimaki, S.; Aruga, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8413–8418.
- (50) Grover, J. R.; Waiters, E. A.; Huit, E. T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3233–3237.
- (51) Meot-Ner, M.; Hamlet, P.; Hunter, E. P.; Field, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5466.
- (52) Bouvier, B.; Brenner, V.; Millie, P.; Soudan, J.-M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10326–10341.
- (53) Rusyniak, M. J.; Ibrahim, Y. M.; Wright, D. L.; Khanna, S. N.; El-Shall, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12001–12013.

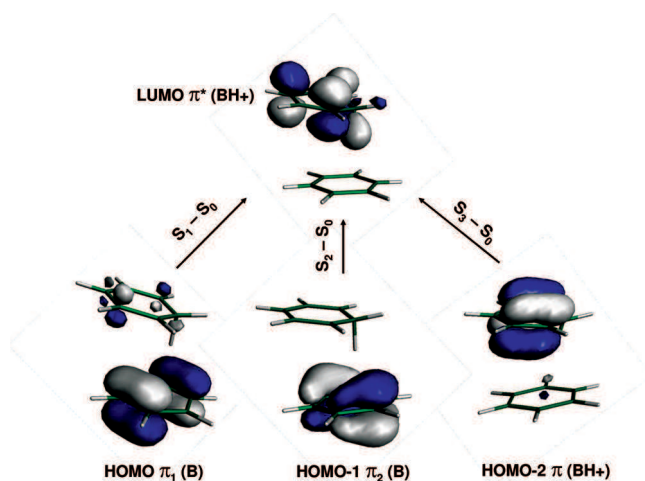


Figure 6. Scheme of the molecular orbitals involved in the lowest electronic transitions of BBH^+ .

for S_1 and HOMO–1 orbital for S_2) localized on the neutral benzene molecule is promoted to the $\text{LUMO } \pi^*$ orbital localized on the protonated benzene moiety (Figure 6). The calculated vertical transition energy in BBH^+ is found to be around 3.61 eV (344 nm). It is a very strong transition with oscillator strength of 0.24. The third excited state is a $\pi\pi^*$ transition on the protonated benzene moiety, located in the UV (4.48 eV) slightly red-shifted as compared to the S_1 – S_0 transition in neutral benzene dimer (4.72 eV).

The first excited-state geometry has also been optimized starting from the ground-state geometry, and a significant change, shown in Figure 5b, is obtained. The aromatic ring containing the proton has become significantly nonplanar in the S_1 state, the carbon atom bearing the charge comes out of plane, while the 2 CH bonds become almost equal in length. With this geometry, the stabilization energy of the excited state is 1.3 eV leading to a transition at 1.54 eV, the ground-state energy of the complex obtained at the optimized excited-state geometry being 0.75 eV higher in energy than the global minimum structure.

Recent calculations performed on the protonated benzene monomer⁵⁴ have shown that the first excited state is a $\pi\pi^*$ transition in the UV region calculated at 4.07 eV. The first excited-state geometry optimization leads to ring deformation and probably causes a fast internal conversion toward the ground state through a conical intersection. The deformation of the aromatic ring in the excited state of the protonated benzene monomer is even greater than in the protonated dimer: in the protonated monomer, the dihedral deformation of the ring is around 40°, whereas in the dimer it is only 12°; the presence of the other benzene molecule nearby the protonated ion reduces the excited-state deformation. The corresponding $\pi\pi^*$ transition in the protonated dimer, localized on the protonated part, is the S_3 transition calculated at 4.48 eV: thus the presence of neutral molecule near the protonated benzene ion seems to destabilize this $\pi\pi^*$ excited state.

The T-shaped isomers despite a very different structure have electronic properties similar to those of the most stable isomer. Because the two structures shown in Figure 5c and

Table 2. Energy and Oscillator Strength for the Ground and First Excited States of the T-Shaped Isomer of Protonated Benzene Dimer^a

protonated benzene dimer BBH^+ , T-shaped isomer 1				
	energy (eV)	vertical transition energy (eV)	oscillator strength	orbitals
Ground-State-Optimized Geometry				
S_0	0	0		
S_1	3.41	3.41	0.2538	$\pi 1(\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S_2	3.46	3.46	0.0000	$\pi 2(\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S_3	4.18	4.18	0.1056	$\pi(\text{BH}^+)-\pi^*(\text{BH}^+)$
S_1 -Optimized Geometry				
S_0	0.5			
S_1	2.36	1.86		$\pi 1(\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$
S_2	2.79	2.41		$\pi 2(\text{B})-\pi^*(\text{BH}^+)$

^a This isomer is 0.04 eV higher in energy than the parallel displaced isomer at the MP2/cc-pVDZ level of theory. All of the energies are scaled with respect to the T-shaped-optimized ground-state energy.

d have very similar energies, only the excited-state energies of isomer 1 have been calculated. The vertical transition energies as well as the first excited-state-optimized energy (calculated at the same level of theory RI-CC2/cc-pVDZ) are listed in Table 2. The excited-state optimization has been performed, and the major change is an increased distance between the two molecules. The distance between the proton of BH^+ and the nearest carbon atom in benzene changes from 2.297 to 3.368 Å.

The S_0 – S_1 vertical excitation of T-shaped isomer is slightly lower in energy (0.2 eV) as compared to the parallel displaced isomer, and the important point is that the first excited states also correspond to charge transfer states where an electron initially localized on the neutral benzene molecule is promoted to the protonated benzene moiety. As in the most stable isomer, the locally excited $\pi\pi^*$ state is higher in energy (4.18 eV). Optimization of the excited-state geometry leads to a strong stabilization of the excited state by 1.1 eV, and the optimized energy is 2.36 eV, very close to the optimized S_1 energy of the parallel-displaced isomer. Thus, excitation of the T-shaped isomer is also compatible with the observed unresolved excitation spectrum.

The observed transition presents a broad absorption in the range of 415–475 nm, between the calculated adiabatic and vertical transition, with a slow rising edge. The calculation shows that a large change in geometry occurs between the optimized ground-state structure and the optimized excited state for both isomers. The 0–0 transition probably cannot be excited, and the Franck–Condon factors should be large enough only for high vibrational levels. This system being a cluster, low frequency modes are present and the density of levels should be quite large in the Franck–Condon accessible region, and thus the spectrum should probably be intrinsically congested.

It should be emphasized that the first transitions in the BB^+ radical cations have a different character than the transitions in BBH^+ . The radical cation has an open shell electronic structure, and the lowest transitions involve promotion of an electron from lower orbitals (σ or π) to the half empty HOMO orbital (π), these transitions being close to the (B–X and C–X) transitions of the benzene monomer cation (red-shifted only by 0.2 eV).⁵⁵ Conversely, BBH^+ is a closed shell electronic species, which should resemble the

(54) Rode, M. F.; Sobolewski, A. L.; Dedonder-Lardeux, C.; Juvet, C.; Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5865–5873.

(55) Ohashi, K.; Nishi, N. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4002–4009.

neutral cluster. For the parallel displaced and the T-shaped isomers, the two lowest excited states are charge transfer states, which are calculated ~ 0.8 eV lower than the local excitation. These states are specific of the protonated dimer species. The charge transfer state correlates at large distance to a dissociation limit in $\text{BH}^+ + \text{B}^+$, while the BBH^+ ground state correlates to $\text{BH}^+ + \text{B}$. The relative energies of these dissociation limits can be evaluated from the ionization potential of B (9.24 eV) and the BH^+ ionization potential that has been calculated here to be 5.9 eV, which places the excited-state dissociation limit 3.34 eV above the ground-state dissociation limit. The ground-state binding energy being 0.65 eV (without ZPE and BSSE corrections) and the transition energy at 2.29 eV, the binding energy of the charge transfer state is 1.70 eV, much larger than the ground-state binding energy.

It should be noted that the BBH^+ absorption seems analogous to the visible absorption (in the 420–550 nm range) of the excimer state of the benzene dimer evidenced by Saigusa et al.^{33,56} and assigned to transition from the excimer state to a charge transfer state. In the neutral benzene

dimer, the visible absorption corresponds to a transition in the excited-state manifold, while in BBH^+ the visible absorption starts from the ground state.

Conclusion

The first transition in the protonated benzene dimer is observed around 450 nm and is largely red-shifted in comparison with the neutral dimer (isoelectronic) transition. This transition is also strongly red-shifted with respect to the protonated benzene transition.¹² This effect is due to the charge transfer character of the first excited state, where an electron of the π orbital localized on the neutral benzene moiety is transferred to a π^* orbital on the protonated benzene part.

Acknowledgment. This work has been supported by the Université Paris-Sud 11 (PPF Applications of lasers in physico-chemistry and biomedical photonics), by the ANR research grant (NT05-1 44224), and by the PROCOPE 17832NK program. I.B.N. thanks the FNU (Forskningsrådet for Natur og Univers) for funding. We are greatly indebted to Prof. O. Dopfer for helpful discussions and suggestions. R.O. thanks the Isfahan University of Technology for financial support.

JA903181K

(56) Saigusa, H.; Morohoshi, M.; Tsuchiya, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7334–7340.

Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules

Ivan Alata,^{†,§} Claude Dedonder,^{†,‡} Michel Broquier,^{†,‡} Ernesto Marceca,^{||} and Christophe Juvet^{*,†,‡}

Centre Laser de l'Université Paris Sud (LUMAT FR 2764), Bât. 106, and Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Bât. 210, Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France, Atomic Energy Commission of Syria, P.O. Box 6091, Damascus, Syria, and INQUIMAE-FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, 3er piso, Pab. II, 1428 Buenos Aires, Argentina

Received July 20, 2010; E-mail: christophe.juvet@u-psud.fr

Abstract: The vibrationally resolved electronic spectra of isolated protonated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—naphthalene, anthracene, and tetracene—have been recorded via neutral photofragment spectroscopy. The $S_1 \leftarrow S_0$ transitions are all in the visible region and do not show a monotonic red shift as a function of the molecular size, as observed for the neutral analogues. Comparison with *ab initio* calculations indicates that this behavior is due to the nature of the excited state, which has a pronounced charge-transfer character for protonated linear PAHs with an even number of aromatic rings.

Introduction

Very little is known about the structure, dynamics, and electronic properties of even simple isolated polyaromatic protonated AH^+ ions. Recent advances in the development of efficient ion sources, sensitive spectroscopic detection, and ion trapping techniques have allowed substantial progress in the characterization of the ground-state geometric structure of isolated and microsolvated AH^+ ions in the gas phase.^{1–5}

We have recently started to investigate the electronic structure and excited-state properties of very simple protonated aromatic molecules to get some information on these species, which are present in various environments. Knowledge about their spectroscopy is a necessary step to detect these ions in, for instance, molecular interstellar clouds, planetary atmosphere, plasmas, or jet engine exhaust.

We have shown that the excited-state properties of these excited protonated molecules are not simple to predict. *Ab initio* calculations indicate that the excited states of protonated benzene probably undergo a very fast internal conversion⁶ and should be very short-lived. Indeed, the excited-state optimization leads without barrier to a geometry in which the ground- and excited-state energies are degenerate, i.e., to a conical intersection. In the first excited states, the system loses its planar symmetry,

and conical intersections with the ground state arise along out-of-plane bending coordinates. With such a potential energy surface, a very fast internal conversion is expected.

This seems to be substantiated by experimental results, since we have been able to record well-structured photofragmentation spectra for protonated molecules such as benzaldehyde⁷ and naphthalene⁸ but not for benzene.

Compared to their neutral analogues, the protonated molecules in their excited states seem to be shorter lived, as is the case for protonated aromatic amino acids.^{9–11} This is particularly true in the case of tryptophan, where the excited-state lifetime is in the femtosecond domain for the protonated species and in the nanosecond domain for neutral tryptophan. In this particular case, the $S_1 \leftarrow S_0$ transition energy of the protonated ion is very similar to the transition energy of the neutral molecule.^{11,12}

Recently we reported the first observation of the excitation spectrum of protonated benzene dimer.¹³ The observed transition is around 450 nm, largely red-shifted in comparison with the neutral dimer transition. This transition is also strongly red-shifted with respect to the protonated benzene transition.¹⁴ This strong red-shift is due to the charge-transfer character of the first excited state, where an electron of the highest π orbital

[†] Centre Laser de l'Université Paris Sud.

[§] Atomic Energy Commission of Syria.

[‡] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay.

^{||} INQUIMAE-FCEN, UBA, Ciudad Universitaria.

- (1) Lorenz, U. J.; Solca, N.; Lemaire, J.; Maitre, P.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6714–6716.
- (2) Solca, N.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3628–3631.
- (3) Knorke, H.; Langer, J.; Oomens, J.; Dopfer, O. *Astrophys. J.* **2009**, *706*, L66–L70.
- (4) Zhao, D.; Langer, J.; Oomens, J.; Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184307.
- (5) Ricks, A. M.; Doublerly, G. E.; Duncan, M. A. *Astrophys. J.* **2009**, *702*, 301–306.
- (6) Rode, M. F.; Sobolewski, A. L.; Dedonder-Lardeux, C.; Juvet, C.; Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5865–5873.

- (7) Alata, I.; Omidyan, R.; Dedonder-Lardeux, C.; Broquier, M.; Juvet, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11479–11486.
- (8) Alata, I.; Omidyan, R.; Broquier, M.; Dedonder, C.; Dopfer, O.; Juvet, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14456–14458.
- (9) Kang, H.; Juvet, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Martenichard, S.; Gregoire, G.; Desfrancois, C.; Schermann, J. P.; Barat, M.; Fayeton, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 394–398.
- (10) Gregoire, G.; Juvet, C.; Dedonder, C.; Sobolewski, A. L. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 398–404.
- (11) Boyarkin, O. V.; Mercier, S. R.; Kamariotis, A.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2816–2817.
- (12) Rizzo, T. R.; Stearns, J. A.; Boyarkin, O. V. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *28*, 481–515.
- (13) Chakraborty, S.; Omidyan, R.; Alata, I.; Nielsen, I. B.; Dedonder, C.; Broquier, M.; Juvet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11091–11097.
- (14) Freiser, B. S.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3136–3139.

localized on the neutral benzene moiety is transferred to a π^* orbital localized on the protonated benzene part.

In the present paper, we address the following questions on simple protonated aromatic molecules, the linear polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs):

(1) In neutral PAHs, the electronic absorption energy scales with the number of the aromatic cycles. This can be interpreted in terms of the simple “particle in a box” picture, where the larger the box containing the delocalized electrons, the smaller the energy gap between the quantum states. Is this also valid for the protonated species?

(2) What is the excited-state lifetime of protonated PAHs? There is an intrinsic relation between the excited-state geometry change and the excited-state lifetime. Indeed, large geometry changes lead quite often to conical intersections with the ground state and thus to very short lifetimes, as, for example, in DNA bases.^{15,16} This is also the case for protonated benzene, in which calculations predict a conical intersection between S_1 and S_0 , and the spectrum shows no vibrational structure because the excited-state lifetime is expected to be very short. In contrast, in protonated naphthalene, the ground- and excited-state geometries are more similar, and vibrationally resolved photo-fragmentation spectra have been obtained.⁸ What will be the case for larger protonated PAHs?

(3) What is the nature of the excited state? In the protonated benzene dimer and in protonated naphthalene, the excited state has a strong charge-transfer character. Is this also true for larger PAHs?

We present the experimental excitation spectra of protonated linear PAHs anthracene and tetracene that will be compared to the spectrum of protonated naphthalene. As we will see, the non-monotonic shift of the first electronic transition with the number of aromatic cycles can be understood by considering the character of the excited states (charge-transfer state or not), evidenced through *ab initio* calculations. For protonated naphthalene and anthracene, a vibrational analysis has been performed, and a good agreement between calculated and experimental spectra is obtained.

Experimental Section

The experimental setup used to collect the electronic absorption spectra of protonated PAHs is depicted in Figure 1. The apparatus has been described previously^{8,13} in detail (see also the Supporting Information). Here, we present a brief summary of the main components and give a short explanation of the spectroscopic method. Protonated PAH ions are produced by a synchronized discharge, ignited in a pulsed supersonic expansion of a 1:1 H_2 –He gaseous mixture at a pressure of about 2 bar. The temperature of the expansion/discharge source assembly, adapted from the valve design by Ebata et al.,¹⁷ was adjusted according to the volatility of the different PAHs, being always $T < 250$ °C.

Jet-cooled protonated MH^+ ions (as well as M^{2+} radical cations) that emerge from the source are extracted and accelerated in a reflectron time-of-flight (TOF) mass spectrometer. The mass resolution of the instrument in the linear configuration is better than one mass unit; this allows us to perform fragmentation spectroscopy measurements on the protonated species even when radical cations are also present in the beam. A large proportion of H_2 in the expansion mixture was found to increment the concentration of the

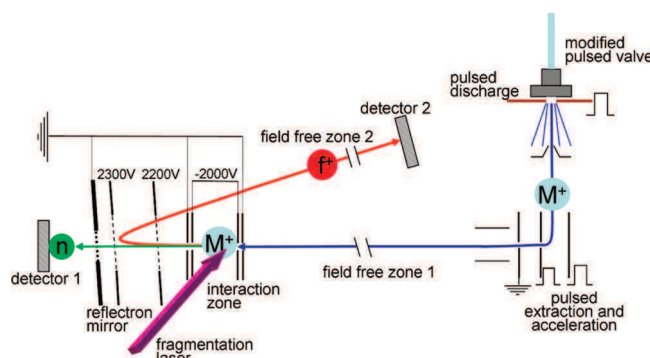


Figure 1. Scheme of the experimental setup. The ions are formed in an electric discharge located just after the pulsed valve generating the supersonic expansion. The jet is skimmed, and the ions are extracted and accelerated with pulsed voltages and enter a first field-free region. They enter the interaction zone located just in front of the electrostatic reflector, where they are photofragmented with the laser. The ions are selected by their arrival time in the interaction region. The interaction zone is held at a fixed potential so that the neutral fragments have a sufficient kinetic energy to be detected efficiently on detector 1 and differentiated from collision-induced fragments. The unfragmented parent ions as well as the fragment ions are reflected and may be detected after the second field-free region on a second microchannel plate detector 2.

protonated species in the beam, being on average about 10 times larger than that corresponding to the radical cation.

At the end of the field-free zone 1, mass-selected ions are resonantly photofragmented inside an interaction region (see Figure 1), where they are intersected by an optical parametric oscillator laser. This is achieved by properly adjusting the delay between ion extraction and firing of the laser pulse. The potential of the interaction region is held at -2000 V, because in this way the kinetic energy gained by the ions is high enough to ensure that the photogenerated neutrals will be detected by the multichannel plate detector 1. It also allows discriminating neutrals coming from photofragmentation from neutrals due to collision-induced dissociation in the field-free zone. Conversely, all the ions (parents and daughter ions) will bounce in the reflectron mirror and fly across the field-free zone 2 toward detector 2. Photofragmentation spectra such as those shown in Figure 2 are obtained by plotting the neutrals signal measured at detector 1 *vs* the excitation wavelength.

Since our detection relies on the fragmentation of the molecule, the first band in the electronic spectrum may correspond to the fragmentation threshold. If this were the case, one should observe a rather long fragmentation time for the first band and a strong dependence of the fragmentation time on the excess energy. The fragmentation time can be measured when a 1 kV/cm electric field is applied in the interaction zone. Under these conditions, the kinetic energy of the parent ion will decrease as it travels inside the interaction zone, and the neutral fragment emitted will keep its parent ion velocity. As a result, if the fragmentation time is longer than 10 ns (the time resolution achieved by this technique),¹⁸ the signal collected on detector 1 will give rise to a broad, slow-decaying TOF peak corresponding to neutrals emitted in the course of the parent ion lifetime. Such a broadening was not observed in the present experiment upon excitation on the first absorption band, implying that the observed spectra do not correspond to a fragmentation process at threshold but to a multiphoton absorption mechanism.

The real difficulty of this experiment concerns the generation of cold protonated ions. On one hand, a large number of collisions with the seeding gas will be necessary to cool down the PAH molecules vaporized in the source oven and further heated by the protonation process (probably due to the reaction with H_3^+ produced

(15) Perun, S.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6257–6265.

(16) Perun, S.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9031–9038.

(17) Ebata, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 127–151.

(18) Lucas, B.; Barat, B.; Fayeton, J. A.; Jouvet, C.; Çarçabal, P.; Grégoire, G. *Chem. Phys.* **2008**, *347*, 324–330.

by the discharge). On the other hand, if there are too many collisions, the amount of ions might decrease by recombination with the electrons present in the plasma generated in the discharge. Hence, a careful optimization of the source conditions is required to maximize the formation of cold species in the beam. All the recorded spectra exhibit vibrational bands of protonated PAH ions superimposed on a continuous background. We have assigned this background signal to hot molecules left over after the cooling process, meaning that probably only a small portion of the protonated ions produced in the discharge contributes to the structured spectrum. As a consequence, cold protonated ions of larger PAHs will be more difficult to generate because a higher source temperature must be used as a result of their lower vapor pressures, increasing the initial internal energy of the precursor ions that will be more difficult to cool down.

Calculations

Ab initio calculations have been performed with the TURBOMOLE program package,¹⁹ making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals. The equilibrium geometry of the ground electronic state (S_0) has been determined at the MP2 level. Excitation energies and equilibrium geometry of the lowest excited singlet state (S_1) have been determined at the RI-CC2 level. Calculations were performed with the SVP basis set (7s4p1d for carbon and 4s1p for hydrogen)²⁰ because of the size of the molecules. To test the error induced by the limited size of the basis set, a larger correlation-consistent basis set²¹ (cc-pVDZ, 17s4p1d for carbon and 4s1p for hydrogen)²² was used to calculate the transition energy of protonated naphthalene.

A complete vibrational analysis has been performed for the two smallest molecules, protonated naphthalene and anthracene: after the excited-state optimization, the vibrational frequencies were calculated in both the ground and excited states, and then a Franck–Condon analysis was performed using the Pgopher software.²³

Results and Discussion

a. Experiment. In Figure 2 are presented the photofragmentation spectra of protonated naphthalene, anthracene, and tetracene. As discussed above, the spectra are composed of sharp vibrational bands issued from cold molecules superimposed on a background issued from hot molecules. Protonated naphthalene and anthracene absorb in the same spectral region, whereas protonated tetracene is strongly red-shifted. The spectra start at 503.36 nm for protonated naphthalene, 491.43 nm for protonated anthracene, and 679.90 nm for protonated tetracene, with an accuracy of $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ (0.1 nm). It should be noticed that the photofragmentation spectrum obtained for protonated anthracene presents sharper vibronic structures than the photofragmentation spectrum of its complex with water recorded by V.A. Kapinus.²⁴

As already mentioned, the first band observed in the spectra may correspond to the dissociation threshold. However, when a 1 kV/cm electric field is applied in the interaction region, there is no broadening of the photofragment peak, indicating that the

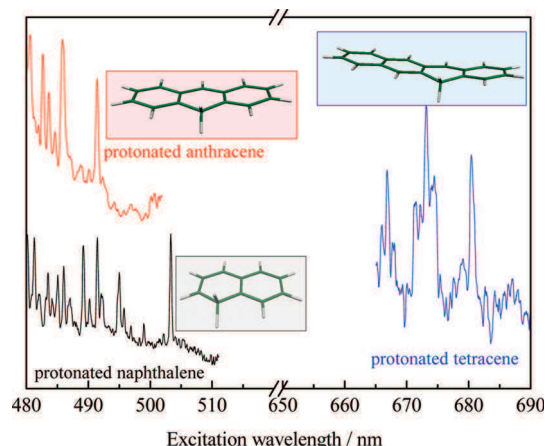


Figure 2. Photofragmentation spectra of protonated linear PAHs. The intensities have been normalized to the first band in each spectrum. The excited-state geometries of the protonated molecules are represented in the insets.

neutrals are produced in a few tens of nanoseconds for the first band, which seems too short for a fragmentation at threshold.

The dissociation threshold for protonated naphthalene has been calculated at 2.69 eV,¹ and for protonated anthracene and tetracene, assuming that the main dissociation path is the loss of atomic hydrogen as in IRMPD,³ the dissociation energy can be evaluated from the thermochemical data²⁵ as

$$E_{\text{diss}}(\text{MH}^+ \rightarrow \text{M}^+ + \text{H}) = \text{PA}(\text{M}) + \text{IP}(\text{M}) - \text{IP}(\text{H})$$

where $\text{PA}(\text{M})$ is the proton affinity of the neutral molecule M , $\text{IP}(\text{M})$ is its ionization energy, and $\text{IP}(\text{H})$ is the ionization potential of the hydrogen atom. This estimation leads to dissociation values of 2.93 eV for anthracene and 2.75 eV for tetracene. In all these cases, the first bands observed in the spectra lie below the dissociation threshold. The spectrum is thus not limited by the fragmentation threshold at low energy, and the dissociation is a multiphoton process via the resonant $S_1 \leftarrow S_0$ transition.

In a first step we will consider that the first band observed in each spectrum corresponds to the 0–0 transition. Under this hypothesis, the strong 0–0 transitions observed imply that the excited-state equilibrium geometry is not strongly changed as compared to the ground-state geometry, in contrast to the benzene case, for which the geometry change is predicted to be very important.

In addition, we have estimated that the excited-state lifetimes are not very short, i.e., longer than $\sim 1 \text{ ps}$, in contrast to protonated benzene or tryptophan, since the bandwidths, including the rotational envelope, are on the order of 10 cm^{-1} .

b. Calculations. For each system, we searched for the most stable isomer in the ground state at the RI-MP2 level. The isomers calculated are presented in Figure 3. The ground-state energies of the different isomers are given in Table 1, the energy being referenced to the most stable isomer. This most stable structure corresponds to the isomer for which the proton is located closer to the middle of the PAH chain, as in previous DFT calculations.^{3,24}

Only the most stable isomer of protonated pentacene, with the proton attached to the central ring, has been calculated.

(19) Turbomole V6.1, 2009, a development of the University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

(20) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

(21) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.

(22) Weigend, F.; Köhn, A.; Hättig, C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175–3183.

(23) Western, C. M. A Program for Simulating Rotational Structure, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.

(24) Kapinus, V. A. Photophysical Properties of Protonated Aromatic Hydrocarbons. http://www.gps.caltech.edu/~gab/publications/gabtheses/vadym_thesis.pdf.

(25) NIST Webbook of chemistry, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

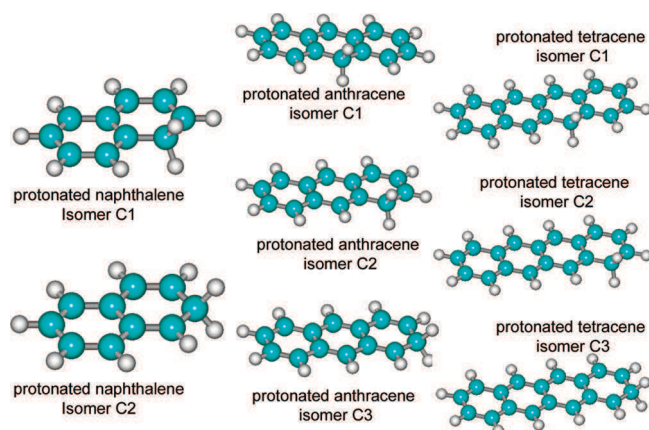


Figure 3. Different isomers calculated for protonated naphthalene, anthracene, and tetracene.

Table 1. Ground- and Excited-State Energies for Protonated Naphthalene, Anthracene and Tetracene Calculated at the RI-MP2/RI-CC2 (SVP) Level^a

	ground-state energy/C1 ^b	S ₁ vertical transition energy ^c	S ₂ vertical transition energy ^c	S ₁ ←S ₀ adiabatic transition energy ^d
NaphthaleneH ⁺ (obs = 2.47 eV)				
C1	0	3.0	3.5	2.6 (2.5 ZPE corrected)
C2	0.15/0.16	2.8	4.5	2.5 (2.4 ZPE corrected)
AnthraceneH ⁺ (obs = 2.51 eV)				
C1	0	2.9	3.2	2.7 (2.5 ZPE corrected)
C2	0.45	2.0	5.0	1.7
C3	0.61	1.9	5.0	1.6
TetraceneH ⁺ (obs = 1.82 eV)				
C1	0	2.2	3.0	1.9
C2	0.64	1.5	2.9	1.2
C3	0.79	1.4	2.9	1.1
PentaceneH ⁺ ^e				
C1	0	2.1	2.3	2.0

^a All the values are given in eV. ^b Ground-state energy for the different isomers. The energies are referenced to the most stable C1 isomer, which is the one where the proton is closest to the middle of the PAH chain (see Figure 3). Absolute ground-state energies in hartrees: naphthalene, SCF energy = −383.400993521, final MP2 energy = −384.675988538; anthracene, SCF energy = −535.960776437, final MP2 energy = −537.747808318; tetracene, SCF energy = −688.501521449, final MP2 energy = −690.802582640; pentacene, SCF energy = −841.040692437, final MP2 energy = −843.85854987. ^c Vertical excitation energies (S₁ and S₂ energies at the ground-state geometry). ^d Calculated adiabatic transition: S₁ energy (after optimization of the S₁ geometry) minus S₀ energy (after S₀ optimization). This value corresponds to the transition energy and can be compared with the experimental band origin (obs) given in the headings. ^e For pentacene, only the most stable C1 isomer with the proton on the central ring has been calculated for comparison with the smaller molecules.

For each isomer, the vertical and adiabatic transition energies have been calculated; the latter can be directly compared with the experimental spectrum, provided the structural changes between the ground and excited states are not too large so that the 0–0 transition will have a reasonable Franck–Condon factor.

For naphthalene and anthracene, the ground- and excited-state zero-point energies (ZPEs) have been calculated for the most stable isomer to correct the transition energy.

For naphthalene, the ground state retains a planar C_s symmetry, and the excited state presents a local minimum in planar C_s symmetry for the two isomers.

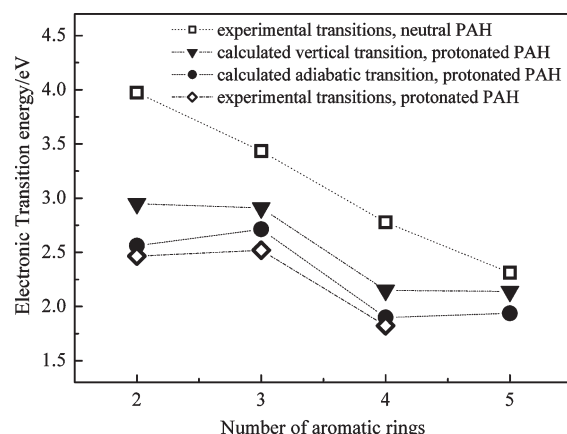


Figure 4. Variation of the first S₁←S₀ electronic transition of linear PAHs with the number of aromatic rings: □, experimental transitions of neutral PAHs;^{26–29} ▲, calculated vertical transitions for protonated PAHs; ●, calculated adiabatic transitions for protonated PAHs; ◇, experimental band origins of protonated PAHs.

For anthracene and tetracene, the ground- and excited-state geometries deviate slightly from C_s symmetry, the carbon atom linked to 2 hydrogen atoms coming slightly out of the molecular plane by 10°.

For the most stable isomers, the calculations show that the changes in geometry between the ground and the first excited state are not very large, and Franck–Condon factors for the 0–0 transition can be expected to be reasonable. This corroborates the assignment of the first band observed in each spectrum to the 0–0 transition.

The values of the transition energies calculated and observed for the protonated molecules are displayed in Figure 4 as a function of the number of aromatic rings and compared with the transition energies of the neutral linear PAHs.^{26–29}

Discussion

a. Comparison between Experiment and Calculated Transitions. As can be seen in Table 1, the agreement between the calculated adiabatic transition energy for the most stable isomers and the experiment is quite good, while the vertical transition energies do not agree with the experimental observations. This shows that the excited-state optimization is a necessary step to get reasonable agreement and that the RI-CC2 method gives reliable results at a reasonable computing cost for these systems. Note that single-configuration methods give a good description of the electronic states when the double-excitation character remains small,³⁰ which is the case for the molecules considered here, the single-excitation character being between 85 and 90%.

For the smaller systems (protonated naphthalene and anthracene), the agreement is even better when the variation of ZPE between the ground and excited states is taken into account. This requires the calculation of the S₁ and S₀ vibrational

- (26) Cockett, M. C. R.; Ozeki, H.; Okuyama, K.; Kimura, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7763–7772.
- (27) Hoheisel, G.; Heinecke, E.; Hese, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 416–421.
- (28) Lambert, W. R.; Felker, P. M.; Syage, J. A.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2195–2208.
- (29) Vanherpen, W. M.; Meerts, W. L.; Dymanus, A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 182–190.
- (30) Schreiber, M.; Silva-Junior, M.; Sauer, S.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134110.

frequencies, and the δ ZPE values calculated are 0.12 eV for protonated naphthalene and 0.18 eV for protonated anthracene.

It should be noticed that very good agreement between the observed spectrum and the calculated adiabatic transition energy is obtained for the most stable isomer. For protonated anthracene and tetracene, the electronic transitions of the other isomers are shifted by more than 0.8 eV and cannot account for the observed spectra, which indicates that electronic spectroscopy can be useful to differentiate ground-state isomers.

In the case of protonated naphthalene, the calculated adiabatic transition energies for the two isomers are close. It seems, however, that we see only one isomer, and since the C1 isomer is the most stable^{1,5,31} and the transition calculated with ZPE correction is very close to the experimental origin, while the transition energy for the C2 isomer is lower, we assign the observed spectrum to the C1 isomer.

One can wonder about the accuracy of these calculations. From the experimentalist point of view, the best criterion would be the comparison of calculations with experimental measurements, which requires at least the excited-state optimization that gives the adiabatic transition energy, red-shifted by typically 0.3 eV from the vertical transition energy, as can be seen in Table 1. For smaller molecules—neutral benzene derivatives (phenol, etc.) or other small protonated aromatic molecules—we have compared experimental and calculated transition energies for a set of 18 molecules using the RI-CC2 method with the cc-pVDZ or aug-cc-pVDZ basis set. The average error (experimental – calculated value) is –0.15 eV, without ZPE correction, with a standard deviation of 0.11 eV, the largest error being –0.4 eV.

The basis set effect has been investigated in the case of protonated naphthalene and is not very large, the adiabatic transition energy being 2.56 eV using the cc-pVDZ basis set,²² 2.54 eV with the aug-cc-pVDZ basis set, and 2.61 eV for the smaller SVP basis set.

The ground states of protonated anthracene and tetracene are found nonplanar in the RI-MP2 (SVP) calculation, while these molecules stay planar in DFT calculations: there is clearly a method effect. However, in the case of protonated anthracene, for which one can compare the calculations with the experimental results (vibrational and electronic spectra), it seems that the calculations with a distorted structure give a better agreement with the experiment (see Vibrational Analysis below). The physical origin of this effect is still not clear. A possible reason may be that protonation giving a sp^3 character to the protonated carbon decreases the aromaticity of the molecule and induces out-of-plane deformations.

b. Comparison between Neutral and Protonated Molecules.

The electronic structures of the neutral and protonated molecules are similar, both having a closed-shell structure and the same number of electrons, but their electronic spectra are quite different. For the neutral molecules, the electronic transition energies slowly decrease as the size of the molecules increases (Figure 4). In contrast, for the protonated ions, the transition energy does not show a monotonic behavior. The anthracene transition is blue-shifted as compared to the naphthalene transition, and the tetracene transition is red-shifted. This behavior can be understood on the basis of *ab initio* calculations.

In anthracene and pentacene, the lowest excited state corresponds to a transition from the HOMO–1 orbital toward the

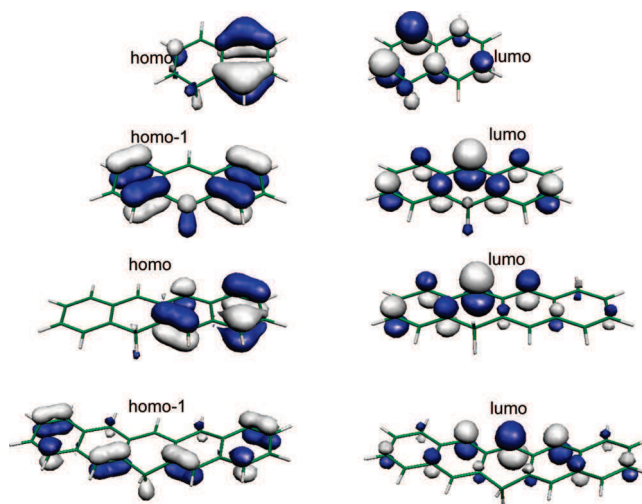


Figure 5. Orbitals involved in the excited-state transitions of protonated linear PAHs.

LUMO, and for naphthalene and tetracene, the lowest excited state involves a HOMO–LUMO transition. Figure 5 shows that, for an even number of aromatic rings, the excitation corresponds to the transition of an electron from the nonprotonated part of the molecule to the protonated part. This charge-transfer character is very similar to what has been observed for the benzene dimer, in which the lowest excited state corresponds to the excitation of the electron from the neutral benzene toward the protonated benzene part. The reason the charge transfer state is very low in energy in the case of the protonated benzene dimer can be understood with simple arguments: in a crude approximation, the HOMO–LUMO gap is not very different in the protonated and the neutral molecules. However, the HOMO orbital of protonated benzene is significantly lower in energy, because the positive charge increases the ionization energy due to larger Coulomb attraction. Thus, in the protonated benzene dimer, the HOMO is localized on the neutral benzene part, whereas the LUMO is localized on the protonated benzene moiety. Consequently, the HOMO–LUMO electronic transition corresponds to a charge-transfer state which is lower in energy than the transitions localized on each of the constituents. The charge-transfer state of protonated benzene dimer leads to an intense absorption observed in the visible region.¹³ The situation is analogous in protonated naphthalene: the two parts of the molecule are no longer equivalent, and there is a charge transfer from the neutral aromatic ring to the protonated moiety, leading to a large red shift of the transition as compared to neutral naphthalene.⁸ The results obtained for protonated tetracene indicate that this charge transfer also occurs in larger systems.

For molecules with an odd number of aromatic rings, in the most stable structure the proton is located on the central ring, with a symmetry plane perpendicular to the molecular rings and including the CH_2 group (C_s molecular symmetry). Under this symmetry, there is no charge-transfer state, and thus the excitation is more similar to the $\pi\pi^*$ excitation of the neutral molecules, which is higher in energy.

c. Vibrational Analysis. For the two smallest molecules, full vibrational analysis has been performed; i.e., both ground- and excited-state vibrations have been calculated, and simulated spectra have been generated. The vibrational modes are listed in the Supporting Information (Tables SI-1 and SI-2), as well as the corresponding geometries.

(31) Sebre, J. A.; Kislov, V. V.; Mebel, A. M.; Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6255–6262.

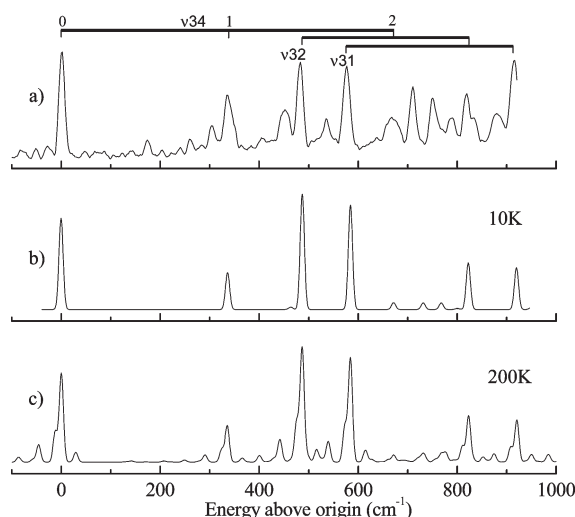


Figure 6. Comparison between experimental and calculated spectra for protonated naphthalene. The ground-state frequencies are calculated at the RI-MP2/cc-pVDZ level and the excited-state frequencies at the RI-MP2/RI-CC2/cc-pVDZ level: (a) experimental spectrum; (b) simulated spectrum for a temperature of 10 K; (c) simulated spectrum for a temperature of 200 K.

In Figure 6 is presented a comparison between the experimental and calculated spectra, in the spectral region where the bands are well resolved for protonated naphthalene. The simulated spectrum has been calculated with the cc-pVDZ basis set, and the vibrational assignment is given in the Supporting Information (Table SI-2).

As can be seen, the calculated spectrum is in rather good agreement with the experimental one. Both the band intensities and the positions are well reproduced. Some bands of the experimental spectrum are not present in the spectrum simulated at 10 K but appear in the simulation at higher temperature; i.e.,

they are hot bands. This means that our molecules are not very cold, which is not too surprising considering the mechanism used to produce the ions. The hot bands can be assigned to a low-frequency out-of-plane vibration (50 $\dagger$).

Three active modes are clearly identified: ν_{34} (335 cm^{-1}), ν_{32} (481 cm^{-1}), and ν_{31} (575 cm^{-1}) (see Supporting Information Table SI-2). For these modes, the error of the calculation is very small, less than 3%. The active mode ν_{34} is observed with one and two quanta and in combination with the other active modes and corresponds to the opening of the central CC(H)C angle, which is one of the coordinates that changes the most upon electronic excitation. The modes at 481 and 575 cm^{-1} also correspond to in-plane deformations of the carbon skeleton.

For protonated anthracene, simulated spectra have been obtained from *ab initio* calculations with two methods, DFT/TD-DFT (B3-LYP functional, SVP basis set) and RI-MP2/RI-CC2 (SVP). Using the DFT/TD-DFT method, both the ground and excited states stay planar, while the RI-MP2/RI-CC2 method gives nonplanar structures. Comparison with the experimental spectrum can help to test which method gives the best result.

The spectra simulated with the two methods are presented in Figure 7, and both compare quite nicely with the experimental spectrum.

Basically, the DFT/TD-DFT and RI-MP2/RI-CC2 simulated spectra are built on long progressions of the 232 cm^{-1} mode, which corresponds to the opening of the central CCC angle, alone or in combination with a mode at 371 cm^{-1} (see Supporting Information). In addition, some weaker modes are active in the RI-MP2/RI-CC2 spectrum which seem to be present in the experimental spectrum with a higher intensity. This observation seems to confirm that the planar symmetry is broken in protonated anthracene. It would be interesting to see

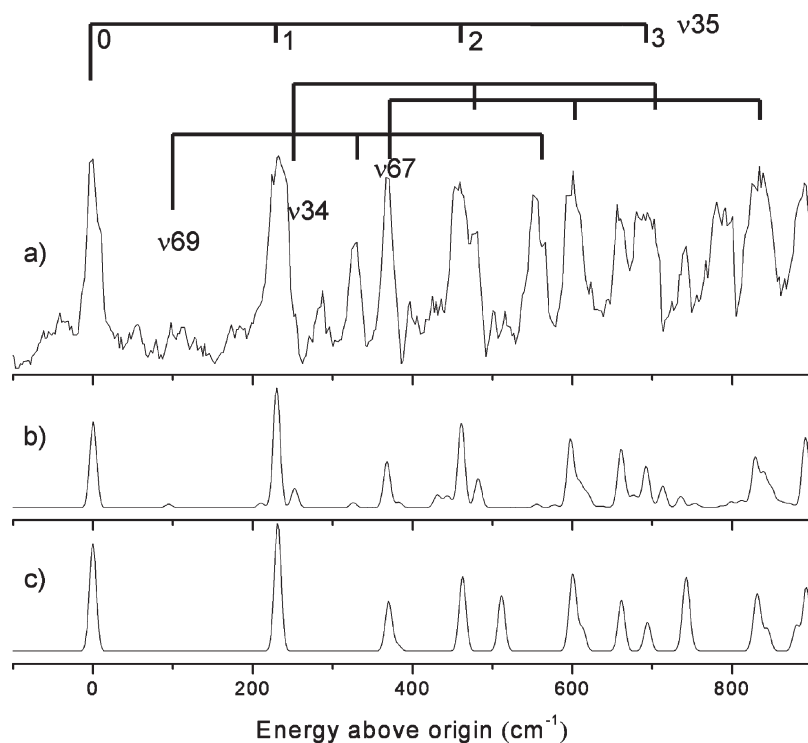


Figure 7. Comparison between experimental and calculated spectra for protonated anthracene. The ground- and excited-state frequencies are calculated with the SVP basis set: (a) experimental spectrum; (b) simulated spectrum using the RI-MP2/RI-CC2 method, where the molecule is nonplanar; (c) simulated spectrum with the DFT/TDDFT(B3LYP) method, where the molecule stays planar.

if other methods, in particular multireference methods, can confirm this nonplanar structure for protonated anthracene.

Interestingly, the most active modes in protonated anthracene are also active in the neutral molecule, although the geometry change of the protonated molecule upon excitation is much larger than for the neutral molecule,²⁸ which is reflected in the relative intensity of the 0–0 transition that is no longer the most intense vibrational band in the protonated molecule.

For tetracene, only the ground-state vibrations have been calculated. The experimental spectrum shows two vibronic bands at 160 and 300 cm^{−1} that can be tentatively assigned to vibrational modes similar to those active in the protonated anthracene spectrum: the mode calculated at 154 cm^{−1} in the ground state of tetracene corresponds to the opening of the central CCC angle and is equivalent to the mode at 232 cm^{−1} observed in protonated anthracene (and to mode 34 at 335 cm^{−1} in protonated naphthalene), and the mode calculated at 303 cm^{−1}, corresponding to a deformation of the carbon skeleton, is equivalent to the mode at 371 cm^{−1} in protonated anthracene and to mode 32 at 481 cm^{−1} in protonated naphthalene (see Supporting Information for a scheme of the vibrational modes).

d. Linear Protonated PAHs and Diffuse Interstellar Bands. Protonated PAHs have been suggested to be among the potential candidates for diffuse interstellar band (DIB) carriers.^{32–35} If smaller (PAH)H⁺ molecules are usually considered to be less favorable candidates, following photochemical stability arguments, larger ones may have a chance to be stable. It seems that there is no correspondence between the reported DIBs³⁶ and the bands observed in the present experiment. Thus,

protonated naphthalene, anthracene, and tetracene are not among the most intense DIB carriers. Obviously, optical spectra of larger protonated PAHs ions are needed for testing the DIBs hypothesis, and corresponding experiments are currently underway.

Finally, the quality of comparison between calculations and experiment allows predicting that the pentacene transition should be higher in energy than that of tetracene. It has not yet been possible to confirm this prediction, since it seems very difficult to cool down this molecule. In the future we will test this prediction with an improved experimental setup.

Another point that will be addressed in the future is the properties of protonated nonlinear PAHs, which might be carriers of the DIBs.

Conclusions

We present the first experimental observation of vibrationally resolved electronic spectra of protonated linear PAHs. In contrast to the neutral molecules, the first electronic transitions are all in the visible region. The transition energies do not decrease monotonically with the size of the molecule as for their neutral counterparts, which may be understood with the help of *ab initio* calculations by the presence of low-lying charge-transfer states in the protonated PAHs with an even number of aromatic rings.

Acknowledgment. The authors thank Prof. O. Dopfer for helpful discussion. This work has been supported by the Université Paris-Sud 11, the ANR research grant (NT05-1 44224), and the PROCOPE 17832NK program. I.A. thanks the Atomic Energy Commission of Syria (<http://www.aec.org.sy/>) for financial support.

Supporting Information Available: Experimental setup and procedures, ground- and excited-state geometries and vibrational modes, and assignment of the spectra for protonated naphthalene and anthracene. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA106424F

- (32) Le Page, V.; Keheyan, Y.; Bierbaum, V. M.; Snow, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8373–8374.
- (33) Snow, T.; Page, L. V.; Keheyan, Y.; Bierbaum, V. M. *Nature* **1998**, *391*, 259–260.
- (34) Pathak, A.; Sarre, P. J. *Monatsch. Not. R. Astron. Soc.: Lett.* **2008**, *391*, L10–L14.
- (35) Hammonds, M.; Pathak, A.; Sarre, P. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4458–4464.
- (36) Jenniskens, P.; Desert, F. X. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **1994**, *106*, 39–78.

Electronic Supplementary Information

I. Experimental set-up and procedures

Protonated PAH ions are produced in a pulsed, high-voltage electric discharge source coupled to a pulsed nozzle (General Valve). Since the large PAH have to be heated at 250°C in order to get enough vapour pressure to perform the experiment, a modified pulsed expansion is used following the design of Pr T. Ebata.¹ The discharge is produced 0.5 mm downstream the nozzle between two electrodes, as described in previous studies.² The gas mixture consists of 50% of He and 50% of H₂ seeded with PAH vapour (from Sigma-Aldrich used without any further purification), the protonated species being obtained only in presence of H₂. The typical backing pressure is about 2 bars while the pressure in the source chamber is 1×10^{-5} mbar.

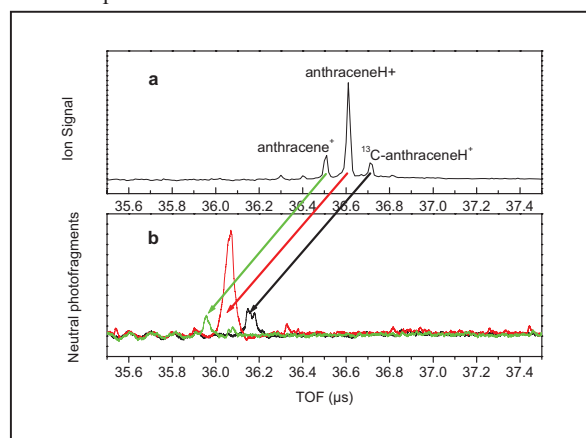


Figure S11. a) Mass spectrum obtained on detector 1 with the discharge source coupled to a supersonic jet for a gas mixture of helium and hydrogen seeded with anthracene vapor. b) Time-of-flight spectra of the neutral fragments arriving on detector 1 after laser photofragmentation of the parent ions: green trace, the laser delay is adjusted to dissociate the anthracene⁺ ions; red trace the delay is fixed to dissociate the anthraceneH⁺ ions; black trace, the laser delay is adjusted to dissociate the anthraceneH⁺ isotope with one ¹³C atom.

The supersonic jet containing the ions produced in the discharge is collimated by a 5 mm diameter skimmer located 10 cm downstream from the nozzle orifice. The collimated ion beam is then passed into a second differentially pumped chamber where a reflectron time-of-flight mass spectrometer (RETOF) is set perpendicularly to the molecular beam axis, the pressure in the chamber being 2×10^{-6} mbar.

The cations produced in the source chamber are extracted into the reflectron time-of-flight mass spectrometer by applying pulsed voltages on the extraction and acceleration electrodes (≈ 2200 V and ≈ 1800 V). A mass resolution of $m/\Delta m > 200$ is achieved with a field free flight distance of 157 cm before the reflectron mirror, which is sufficient to separate the protonated species from the radical cation (see figure S11. a as an example).

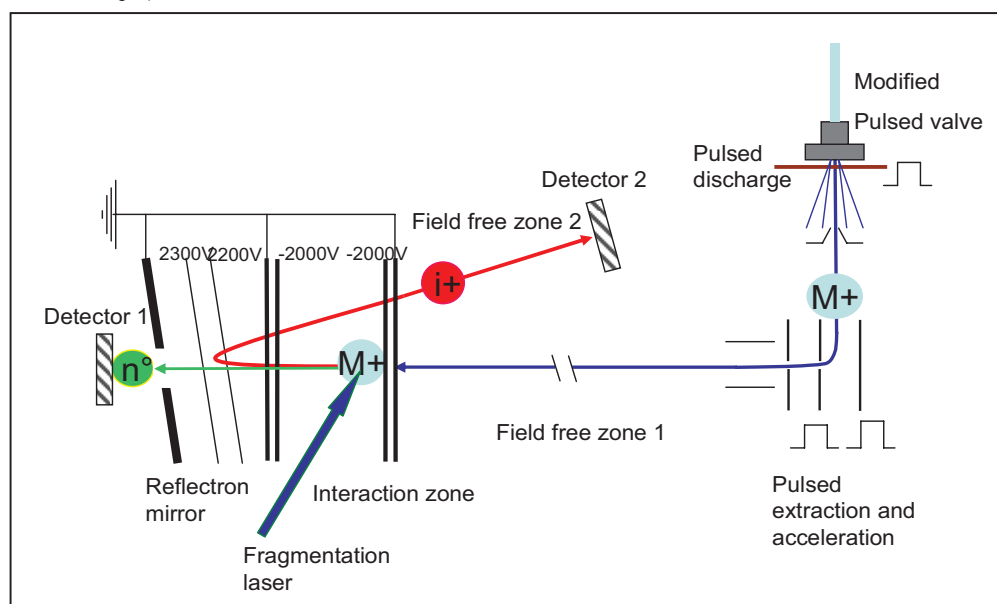


Figure S12: Scheme of the experimental set-up: the ions are formed in an electric discharge located just after the pulsed valve generating the supersonic expansion. The jet is skimmed; the parent ions are extracted and accelerated with pulsed voltages and enter a first field free region. They enter the interaction zone located just in front of the electrostatic reflector where they are photo-fragmented with the laser. The ions are selected by their arrival time in the interaction region. The interaction zone is held at a fixed potential so that the neutral fragments have a sufficient kinetic energy to be detected efficiently on detector 1 and differentiated from collision-induced fragments. The unfragmented parent ions as well as the fragment ions are reflected and may be detected after the second field free region on a second micro-channel plate detector 2.

Laser induced photo-fragmentation of the ions is carried out just before the reflectron mirror using a 10 Hz, nanosecond OPO (optical parametric oscillator) laser (EUROSCAN). The BBO crystal (β -BaB₂O₄) of the OPO laser is pumped with the third harmonic (355 nm) of a Nd³⁺:YAG laser (Quanta YG981C) laser delivering a tunable wavelength between 413 and 670 nm with an output power in the range of 1 to 15 mJ. The laser is mildly focused to interact with the ion bunch in the interaction region located just before the reflectron mirror, the laser spot being typically 1 mm².

In the current experiment, the time of flight mass spectrometer is set to detect the neutral fragments on the micro-channel plate (MCP) detector 1 (figure SI2) located behind the reflectron mirror, while the ions (parent and fragments) are repelled by the voltages applied on the reflectron electrodes. The photo-fragmentation spectrum is recorded by monitoring the neutral fragments detected on the MCP as a function of laser wavelength.

Detector 1 receives all the neutral species produced from fragmentation of accelerated ions, which includes the fragments produced by the laser and those produced by collisions with the residual gas in the first field free region. In order to discriminate between the photoproducts and the collisional background, the laser is interacting with the ions in a region held at a fixed potential of -2 kV where the parent ions gain a kinetic energy of $\approx$ 4 keV. The interaction zone is short (2 cm) so that the number of neutral fragments produced by collisions in this region is very small and can be neglected. The neutral fragments produced from the photo-fragmentation process have the same velocity as their parent ions. The arrival time on detector 1 of the neutral fragments produced in the interaction region is presented in fig SI1.b. The laser arrival time is adjusted to select the parent ion, the green curve is the signal of neutral photo-fragments recorded when anthracene radical cations (m/z 178) are selected while the red spectrum corresponds to fragmentation of anthraceneH⁺ ions (m/z 179), and the black one corresponds to protonated anthracene with a ¹³C, the difference in the laser time delay used to select either anthracene⁺ or anthraceneH⁺ being 100 ns. These signals have been recorded at $\lambda = 450$ nm where all these ions absorb. The signal recorded at m/z 179 includes a contribution from the anthracene⁺ isotope with one ¹³C atom, which is 14 % of the m/z 178 anthracene⁺ signal and is thus very small (same order of magnitude as the noise).

When the fragmentation spectrum is recorded, the fluctuation in the discharge source is taken into account by monitoring the collision-induced signal at the same time as the photo-induced signal. The signal from the MCP detectors is sent to the digitizing storage oscilloscope, which was interfaced to a PC.

The fixed potential of the interaction region can be changed to a 1kV/cm electric field when one wants to estimate the excited state lifetime of the parent ion: the kinetic energy of the parent ion is changing as it travels inside the interaction zone and the neutral fragment keeps the parent ion velocity. As a result, if the fragmentation time is longer than 10 ns, the ensemble of neutrals emitted during the parent ion lifetime will give rise to a peak broadened towards longer time of flights. With this technique a resolution of 10 ns can be achieved.³

The experimental method presented here is efficient to investigate the absorption spectra of ions using the photo-dissociation technique because it always produces a neutral fragment independent of the branching ratio. The major drawback is that there is no information on the branching ratio of the fragmentation process.

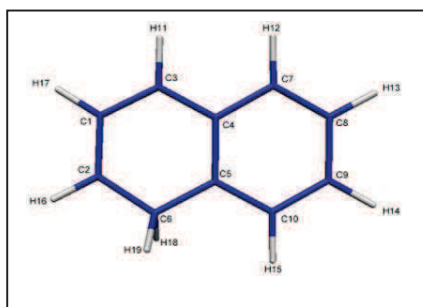
1. Ebata, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, (2), 127-151
2. Jouvet, C.; Lardeux-Dedonder, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1759-1764 ; Jouvet, C.; Lardeux-Dedonder, C.; Solgadi, D., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 569-572.
3. Lucas, B.; Barat, B.; Fayeton, J. A.; Jouvet, C.; Çarçabal, P.; Grégoire, G., *Chem. Phys.*

II. Ground and excited state geometries

A. Protonated naphthalene cc-pVDZ basis set

1. ground state S₀

c	1	-.56464943617884E+01	0.11295105546866E+01	-.10608160760116E+00
c	2	-.53943770854877E+01	-.14677972629580E+01	-.76949160338150E-01
c	3	-.34434469469428E+01	0.26560921941117E+01	-.78278992039630E-01
c	4	-.96351559781769E+00	0.16653581677553E+01	-.21650182771110E-01
c	5	-.62731789959489E+00	-.10295135791148E+01	0.10003104806870E-01
c	6	-.28948378788437E+01	-.27129277184618E+01	-.17419592711390E-01
c	7	0.11692741725375E+01	0.33243152376081E+01	0.33822739172500E-02
c	8	0.35888422807307E+01	0.23066102886029E+01	0.59060698398640E-01
c	9	0.39182529936641E+01	-.35366631124320E+00	0.90339024618290E-01
c	10	0.18409210460951E+01	-.20003873388700E+01	0.66221702869820E-01
h	11	-.36656718701409E+01	0.47198472751523E+01	-.10179315871021E+00
h	12	0.86542977254206E+00	0.53712900480671E+01	-.21717924861130E-01
h	13	0.52428787812400E+01	0.35461270818213E+01	0.78837796842460E-01
h	14	0.58325650438285E+01	-.11390534782756E+01	0.13411035146246E+00
h	15	0.21476649522163E+01	-.40473008632810E+01	0.91346055699380E-01
h	16	-.70782736968573E+01	-.26758756855177E+01	-.97722747030990E-01
h	17	-.75120939008049E+01	0.20154382235420E+01	-.15003486780503E+00
h	18	-.27952711050993E+01	-.40370378862642E+01	-.16474524995199E+01
h	19	-.28581949842547E+01	-.40055812728153E+01	0.16402907716833E+01



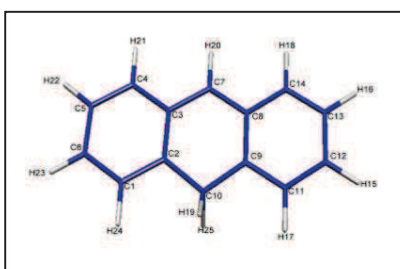
2. excited state S₁

c	1	-.56995985316030E+01	0.11626758178071E+01	-.10739314874809E+00
c	2	-.54183986682491E+01	-.14689809574588E+01	-.77185618237660E-01
c	3	-.36210280137240E+01	0.27924252040234E+01	-.83097087347840E-01
c	4	-.10445810191086E+01	0.17048873343492E+01	-.23549055902650E-01
c	5	-.68441348521835E+00	-.92492469686199E+00	0.80217524648800E-02
c	6	-.28772920679264E+01	-.27185444065657E+01	-.16971739942320E-01
c	7	0.11378010366858E+01	0.32359280804242E+01	0.36214591312600E-02
c	8	0.36776693229126E+01	0.21957067076719E+01	0.61815929162410E-01
c	9	0.40509935882001E+01	-.40761723084067E+00	0.93428341464810E-01
c	10	0.18745462663135E+01	-.19591220683922E+01	0.66471784482540E-01
h	11	-.38327523172705E+01	0.48526067809545E+01	-.10674854434021E+00
h	12	0.92170064134071E+00	0.53001943264470E+01	-.20012941154060E-01
h	13	0.52796600815168E+01	0.35085467133869E+01	0.80015372058470E-01
h	14	0.59438090553557E+01	-.12362301961286E+01	0.13745608551926E+00
h	15	0.20767528120557E+01	-.40253144786007E+01	0.89588036523170E-01
h	16	-.70883592605459E+01	-.26956959073495E+01	-.97324033653270E-01
h	17	-.76096349893864E+01	0.19618328934670E+01	-.15138431109768E+00
h	18	-.26487335212513E+01	-.40219702896200E+01	-.16540754992213E+01
h	19	-.27118072148755E+01	-.39909559521672E+01	0.16518142657481E+01

B. protonated anthracene SVP basis set

1. ground state S₀

c	1	0.1149047197762E+00	-.12391845732537E+00	-.15402539313830E+00
c	2	-.58138453579570E-01	0.10651908139057E+00	0.24709358213676E+01
c	3	0.222464337649896E+01	0.87606858620610E-01	0.39161912970770E+01
c	4	0.46183390946537E+01	-.11598185643643E+00	0.27026554731290E+01
c	5	0.47314231357585E+01	-.33764842741207E+00	0.95921491536400E-01
c	6	0.24779943025582E+01	-.32005650899874E+00	-.13274584414521E+01
c	7	0.20905857734942E+01	0.46488017414211E+00	0.65493527846871E+01
c	8	-.18100791192825E+00	0.83506592272834E+00	0.78897515440220E+01
c	9	-.25153196760873E+01	0.87000607914614E+00	0.65295976201799E+01
c	10	-.25562793084445E+01	0.16228366059494E+00	0.37930260657667E+01
c	11	-.47373688760567E+01	0.13838466096413E+01	0.78607389479640E+01
c	12	-.46552209542517E+01	0.18971135782226E+01	0.10454850728789E+02
c	13	-.23534964690662E+01	0.18653571277244E+01	0.11798462813218E+02
c	14	-.12012362295326E+00	0.13567888589298E+01	0.10529445543319E+02
h	15	-.64105533269254E+01	0.23203120123938E+01	0.11457749427976E+02
h	16	-.23368597037289E+01	0.22654432137958E+01	0.13822033227407E+02
h	17	-.65475572997122E+01	0.14151376725675E+01	0.68659733293168E+01
h	18	0.16905081630222E+01	0.13395096064299E+01	0.11523851627098E+02
h	19	-.39006661022642E+01	0.13691079176452E+01	0.27521703503268E+01
h	20	0.38659935673439E+01	0.48402062933597E+00	0.76206120396223E+01
h	21	0.63382773214843E+01	-.10420785239175E+00	0.38468630544225E+01
h	22	0.65520212063210E+01	-.50019423818240E+00	-.86020923897512E+00
h	23	0.25755014120005E+01	-.47190970380884E+00	-.33850137600604E+01
h	24	-.16027890713604E+01	-.12044150687512E+00	-.13015631525274E+01
h	25	-.33559081926920E+01	-.17734036621353E+01	0.36729094055617E+01



2. excited state S₁

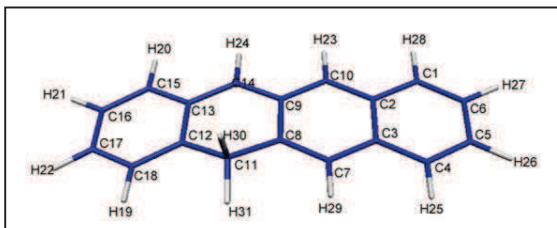
c	1	0.12554587287573E+00	-.15420763979376E+00	-.16121949373862E+00
c	2	0.35583776479780E-01	0.11355283099226E+00	0.25466413816382E+01
c	3	0.22966183644004E+01	0.79956080619300E-01	0.39778362033332E+01
c	4	0.45797187305849E+01	-.73441026934590E-01	0.26427147120499E+01
c	5	0.46527388307133E+01	-.32683238194347E+00	-.64068345783930E-01
c	6	0.24284642467254E+01	-.32487183123752E+00	-.14769540546502E+01
c	7	0.22219529866337E+01	0.39257421820065E+00	0.67089853489330E+01
c	8	-.11196121577633E+00	0.82276438588039E+00	0.79748145100461E+01
c	9	-.24227898037940E+01	0.89140970246959E+00	0.65833507332262E+01
c	10	-.24539000557380E+01	0.19988954634234E+00	0.38384560913231E+01
c	11	-.47053140603369E+01	0.14099860484361E+01	0.78398904620566E+01
c	12	-.47391313496278E+01	0.19320045944858E+01	0.10445980428001E+02

c	13	-.24721314524447E+01	0.18755031814986E+01	0.11825962884813E+02
c	14	-.18224683104611E+00	0.13533213904900E+01	0.10605287955767E+02
h	15	-.65273053151982E+01	0.23470857185612E+01	0.11391982825779E+02
h	16	-.24835486254210E+01	0.22622636766794E+01	0.13854493045462E+02
h	17	-.64744559641879E+01	0.14266888406721E+01	0.67671159402046E+01
h	18	0.15857774157651E+01	0.13356249812855E+01	0.11678753597996E+02
h	19	-.37793497374758E+01	0.14145031424777E+01	0.27655114377863E+01
h	20	0.39985720565569E+01	0.34479158066547E+00	0.77722962481425E+01
h	21	0.63673324983414E+01	-.29294912307180E-01	0.36859598199986E+01
h	22	0.64919141000424E+01	-.49532969611775E+00	-.99208818211739E+00
h	23	0.24617610896946E+01	-.51121235879008E+00	-.35312337890323E+01
h	24	-.16666850614908E+01	-.19789149767303E+00	-.11971827464430E+01
h	25	-.32782639209028E+01	-.17335980057627E+01	0.36415828350091E+01

C. protonated tetracene, SVP basis set

1. ground state S_0

c	1	0.12377369122548E+01	-.74562684531469E+01	-.72072563832775E+00
c	2	0.12031372141787E+01	-.47638455521453E+01	-.56046871546375E+00
c	3	0.35462626478774E+01	-.33922929345908E+01	-.25414231966360E+00
c	4	0.58316490113469E+01	-.47758129019635E+01	-.13415589899186E+00
c	5	0.58107168962900E+01	-.73920940928901E+01	-.30201849643476E+00
c	6	0.35084505183915E+01	-.87371135047716E+01	-.59982264553144E+00
c	7	0.35128417170405E+01	-.70298613493376E+00	-.11731110479776E+00
c	8	0.12863596637426E+01	0.64968443316284E+00	-.20236829374033E+00
c	9	-.10507855877452E+01	-.72546560324757E+00	-.47382628373670E+00
c	10	-.10610569888219E+01	-.33933809131529E+01	-.63456634030865E+00
c	11	0.12246096279714E+01	0.34864316882524E+01	-.26940247722357E+00
c	12	-.12813493687796E+01	0.46640800801496E+01	0.34346746919609E+00
c	13	-.35422980015244E+01	0.32087688996419E+01	0.10441182247124E+00
c	14	-.33578962156101E+01	0.57647475337299E+00	-.31680018569587E+00
c	15	-.59497664213871E+01	0.43412558514592E+01	0.48658427757415E+00
c	16	-.61081930313479E+01	0.68919669473008E+01	0.10724062465275E+01
c	17	-.38785159207278E+01	0.83246401162449E+01	0.13149080080356E+01
c	18	-.14984703390213E+01	0.72272414593745E+01	0.93279731760126E+00
h	19	0.20353516436717E+00	0.83830786509132E+01	0.11194798318619E+01
h	20	-.76518103335325E+01	0.31830701625125E+01	0.31251441191031E+00
h	21	-.79449565861515E+01	0.77829333662262E+01	0.13687377531469E+01
h	22	-.40035654747770E+01	0.10328776775002E+02	0.17983226291609E+01
h	23	-.28663422731613E+01	-.43887789893742E+01	-.81817177071859E+00
h	24	-.51136635319281E+01	-.51390723957019E+00	-.48487970951457E+00
h	25	0.76171496586975E+01	-.37625280164400E+01	0.93080964980690E-01
h	26	0.75903956726534E+01	-.84350140189359E+01	-.20861461961257E+00
h	27	0.35409995993208E+01	-.10796628953228E+02	-.72709171256125E+00
h	28	-.54523045361816E+00	-.84750915692825E+01	-.94368205936180E+00
h	29	0.53138502177699E+01	0.29478408398340E+00	0.85823371483600E-01
h	30	0.17135727760453E+01	0.40873618504161E+01	-.22169786918324E+01
h	31	0.27126332301860E+01	0.42806597596610E+01	0.95249285956689E+00



2. excited state S_1

c	1	0.12473800837500E+01	-.74648679406423E+01	-.72310023652521E+00
c	2	0.12086561765267E+01	-.47691697843521E+01	-.56629223924258E+00
c	3	0.35515687665391E+01	-.33930492541679E+01	-.24921598418229E+00
c	4	0.58390771008366E+01	-.47744528717518E+01	-.11192739970158E+00
c	5	0.58187107616873E+01	-.73970459958379E+01	-.27754452600418E+00
c	6	0.35192851683571E+01	-.87501913932798E+01	-.58757941437069E+00
c	7	0.35126770699167E+01	-.69826162827000E+00	-.11817689414662E+00
c	8	0.12794286481679E+01	0.64775159425261E+00	-.22122586877419E+00
c	9	-.10620652443947E+01	-.72935314208222E+00	-.49620819060543E+00
c	10	-.10612437531008E+01	-.34014253252730E+01	-.65518110406017E+00
c	11	0.12140571812031E+01	0.34853079935990E+01	-.30445323409669E+00
c	12	-.12849981593545E+01	0.46666641988096E+01	0.33473298189600E+00
c	13	-.35529090451431E+01	0.32127775106598E+01	0.93612538271380E-01
c	14	-.33732005242150E+01	0.57740944551981E+00	-.34117473393620E+00
c	15	-.59569069807158E+01	0.43554597008016E+01	0.49075947588713E+00
c	16	-.61094705195397E+01	0.69053787176513E+01	0.10979911274901E+01
c	17	-.38700596991700E+01	0.83302142804393E+01	0.13466637255582E+01
c	18	-.14890675447699E+01	0.72288203073923E+01	0.94814617430173E+00

h	19	0.21821723360802E+00	0.83780796709396E+01	0.11381467903725E+01
h	20	-.76645680562487E+01	0.32032182108286E+01	0.31355290731981E+00
h	21	-.79438291853965E+01	0.77992816329037E+01	0.14059047101264E+01
h	22	-.39876762162058E+01	0.10331553051133E+02	0.18486033328710E+01
h	23	-.28641833573266E+01	-.44039375647659E+01	-.84549970385258E+00
h	24	-.51317827035930E+01	-.51112659029570E+00	-.51408144587863E+00
h	25	0.76234768366688E+01	-.37591422066199E+01	0.12452424413217E+00
h	26	0.76005053481020E+01	-.84379223657725E+01	-.17245078036558E+00
h	27	0.35547219992194E+01	-.10810586119794E+02	-.71177306664489E+00
h	28	-.53592717891923E+00	-.84844267762490E+01	-.95445432078724E+00
h	29	0.53116801145190E+01	0.30431894064901E+00	0.91123561060880E-01
h	30	0.16652443224606E+01	0.40670917002658E+01	-.22673827471165E+01
h	31	0.27232013565308E+01	0.42916320033085E+01	0.88396032100418E+00

III. Vibrational modes and assignments

A. Protonated naphthalene

In protonated naphthalene the plane of symmetry is the plane containing the aromatic carbon skeleton.

Table S1: frequencies of protonated naphthalene calculated at the RI-MP2 (cc-pVDZ) level for the ground state and at the RI-CC2 (cc-pVDZ) level for the excited state.

Symmetry	Modes	S ₀ MP2 cc-pVDZ	S ₁ CC2 cc-pVDZ
a'	1	3265.9	3256.6
	2	3260.1	3235.0
	3	3244.0	3234.3
	4	3233.8	3218.0
	5	3230.1	3212.5
	6	3228.6	3209.1
	7	3211.2	3205.1
	8	3022.5	2993.0
	9	1685.6	1636.8
	10	1626.4	1595.7
	11	1608.3	1535.4
	12	1588.9	1495.0
	13	1538.6	1475.7
	14	1501.9	1438.2
	15	1462.6	1399.3
	16	1442.4	1378.5
	17	1373.7	1372.9
	18	1318.3	1348.7
	19	1295.2	1257.8
	20	1262.8	1210.7
	21	1218.5	1192.8
	22	1187.0	1170.8
	23	1180.8	1160.0
	24	1151.2	1100.4
	25	1113.5	1078.6
	26	1050.5	1027.3
	27	977.9	949.7
	28	913.5	889.8
	29	790.9	768.1
	30	750.8	731.6
	31	594.8	584.5
	32	499.2	486.9
	33	493.5	464.2
	34	346.5	335.9
a''	35	3059.8	3020.1

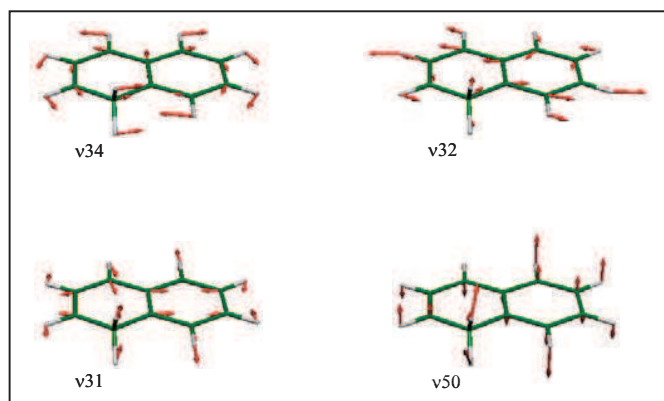


Figure S13: Scheme of the most active vibrational modes in the spectrum of protonated naphthalene

Out of plane	36	1158.5	1147.3
	37	1015.4	963.5
	38	1005.3	957.5
	39	989.0	934.5
	40	971.5	871.0
	41	892.2	831.3
	42	837.2	731.9
	43	772.8	707.3
	44	702.9	615.1
	45	586.0	452.0
	46	450.2	417.6
	47	413.6	346.2
	48	381.5	311.4
	49	220.3	215.7
	50	169.6	124.2
	51	94.6	82.9

Table S2: assignment of the vibrational bands observed in the spectrum of protonated naphthalene.

Experimental Frequency	Experimental Intensity	Calculated Frequency	Franck-Condon factor	Assignment	Wavelength nm
0	100	0	79	0_0^0	503.36
302	30	291	7	$50_1^1 34_0^1$	498.94
335	59	336	32	34_0^1	494.92
450	46	464	2	33_0^1	492.11
481	90	487	100	32_0^1	491.36
533	37	539	18	$50_1^1 31_0^1$	490.1
575	87	585	90	31_0^1	489.26
666	39	672	6	34_0^2	486.94
708	67	732	6	30_0^1	485.93
749	57	768	6	29_0^1	485
7912	38	800	1	$34_0^1 33_0^1$	484.08
817	61	823	41	$34_0^1 32_0^1$	483.37
880	42	875	7	$50_1^1 34_0^1 31_0^1$	481.97
914	92	946	36	$34_0^1 31_0^1$	481.11

B. Protonated Anthracene

In protonated anthracene, the carbon skeleton is non-planar, the protonated CH₂ group being bent by 10°. But there is a symmetry plane containing the CH₂ group (Fig. SI4).

Table S3: frequencies of protonated anthracene calculated at the RI-MP2 (SVP) level for the ground state and at the RI-CC2 (SVP) level for the excited state.

Symmetry	modes	S ₀ (SVP)	S ₁ (SVP)
a'	1	3232	3267
	2	3217	3248
	3	3205	3227

	4	3202	3224
	5	3170	3207
	6	3087	3069
	7	2996	2966
	8	1689	1631
	9	1628	1606
	10	1549	1543
	11	1533	1519
	12	1497	1453
	13	1419	1350
	14	1342	1266
	15	1314	1299
	16	1239	1224
	17	1200	1183
	18	1166	1138
	19	1064	1050
	20	975	630
	21	968	962
	22	954	939
	23.	917	857
	24	902	886
	25	849	834
	26	760	744
	27	751	722
	28	676	661
	29	614	608
	30	562	476
	31	475	446
	32	399	383
	33	380	335
	34	308	252
	35	239	230
	36	186	168
	37	61	41
a''	38	3232	3258
	39	3217	3246
	40	3205	3226
	41	3202	3221
	42	1702	1473
	43	1631	1575
	44	1607	1503
	45	1547	1424
	46	1505	1404
	47	1459	1419
	48	1391	1373
	49	1295	1238
	50	1236	1209
	51	1221	1181
	52	1202	1129
	53	1194	1100
	54	1135	1082
	55	1065	1021
	56	967	946
	57	955	930
	58	919	896
	59	869	852

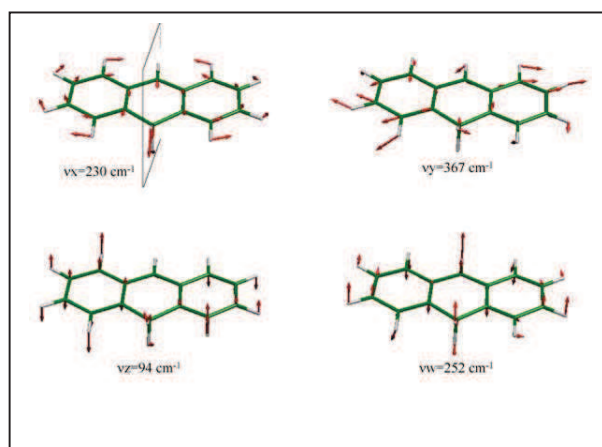


Figure S14: Scheme of the most active vibrational modes in the spectrum of protonated anthracene

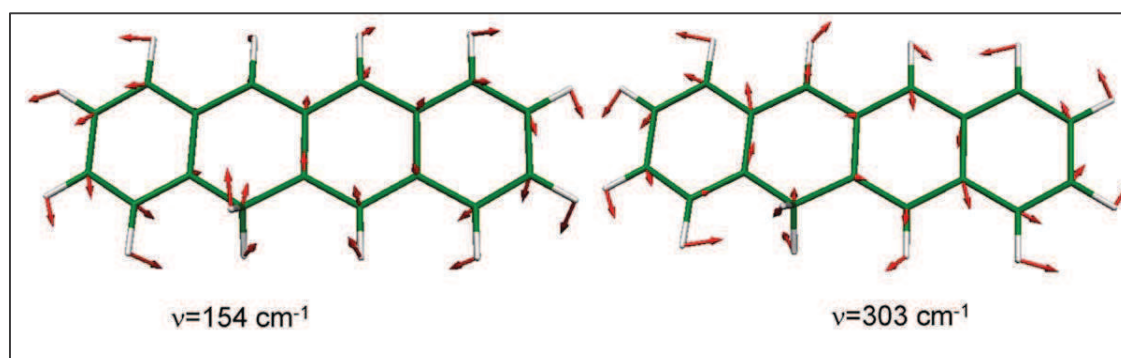
	60	827	805
	61	759	742
	62	615	564
	63	593	535
	64	530	430
	65	452	399
	66	419	360
	67	382	367
	68	211	210
	69	98	95

Table S4: assignment of the vibrational bands observed in the spectrum of protonated naphthalene.

Experimental Frequency (cm-1)	Experimental Intensity	Calculated Frequency (cm-1)	Franck-Condon factor	Assignment	Wavelength nm
0	98	0	72	0_0^0	491.43
98	22	95	3	69_0^1	489.07
232	100	230	100	35_0^1	485.89
254	-	252	16	34_0^1	
288	37	-			484.57
328	60	326	5	$69_0^1 35_0^1$	483.63
371	90	367	39	67_0^1	482.63
459	88	461	71	35_0^2	480.59
479	65	482	25	$34_0^1 35_0^1$	480.13
553	82	555	3	$69_0^1 35_0^2$	478.42
601	93	598	58	$67_0^1 35_0^1$	477.33
656	71	661	49		476.08
694	74	692	35	35_0^3	475.22
742	58	736	10		474.14
791	78	799	5	$69_0^1 35_0^3$	473.04
834	95	830	42	$67_0^1 35_0^2$	472.08
893	87	892	59		470.77

C. Protonated tetracene

Figure S15: Tentative assignment of the active vibrational modes (ground state calculation) in protonated tetracene



Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules: naphthaleneH⁺†

Ivan Alata,^a Reza Omidyan,^{ad} Michel Broquier,^{ab} Claude Dedonder,^{*ab} Otto Dopfer^c and Christophe Juvet^{ab}

Received 4th June 2010, Accepted 27th August 2010

DOI: 10.1039/c0cp00792g

Protonated naphthalene, the smallest protonated polycyclic aromatic hydrocarbon cation, absorbs in the visible, around 500 nm, which corresponds to an unusually large red shift with respect to the neutral naphthalene counterpart.

Protonated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)H⁺ constitute a fundamental class of molecules, which were identified in combustion experiments¹ and in super-acidic solutions as fundamental intermediates of electrophilic aromatic substitution reactions.² The presence of PAHs in the interstellar medium (ISM) is inferred from the comparison of their laboratory IR spectra with the *Unidentified Infrared Emission bands* (UIRs).^{3–6} In addition to neutral PAHs, ionized and more recently protonated PAHs have also been considered, as both ionization and protonation are likely to occur in the ISM.^{7–12} Indeed, their laboratory IR spectra are compatible with the astronomical UIR bands.^{4,6,9,11,13,14} The *Diffuse Interstellar Bands* (DIBs), observed in the visible to near infrared spectral range, provide a further spectroscopic source of information about molecules occurring in the ISM.^{15–17} However, none of them could be assigned to molecular carriers so far. As attachment of highly abundant H atoms to PAH⁺ was measured to be fast, the efficient formation of (PAH)H⁺ in the ISM was hypothesized.¹² So far, no comparison of the DIBs with electronic spectra of (PAH)H⁺ could be made, as laboratory spectra are lacking. This communication reports the first electronic spectrum of an isolated (PAH)H⁺, namely protonated naphthalene.

Early spectroscopic work on (PAH)H⁺ was conducted in the condensed phase and mainly motivated by their importance as short-lived intermediates in chemical reaction mechanisms.² George Olah was awarded the Nobel Prize for Chemistry in 1994 for his contribution in characterizing a plethora of these fundamental carbocations in the condensed phase *via* NMR, IR, and electronic spectroscopy.¹⁸ In this period, optical spectra of a variety of (PAH)H⁺ ions have been reported in super acid media.^{19–21} But the optical spectra of (PAH)H⁺

ions in the condensed phase are largely perturbed by solvation and counter ions.^{22,23} For example, while benzeneH⁺ absorbs in the $\lambda \sim 330$ nm spectral range,²⁴ benzeneH⁺ in solution²¹ and (benzene)₂H⁺ in the gas phase absorb around 440 nm,²⁵ illustrating the drastic impact of the surrounding on the optical properties of (PAH)H⁺.

Laboratory IR and electronic spectra of isolated (PAH)H⁺ ions are required to unravel their intrinsic structural and electronic properties and to directly compare to the astronomical UIR and DIB spectra. The development of efficient ion sources and sensitive spectroscopic techniques has enabled to obtain the first structured IR spectra of (PAH)H⁺, ranging from benzeneH⁺ to coroneneH⁺,^{6,13,14,26} confirming that these ions are σ complexes in their ground electronic states. At first glance, the change in the electronic absorption spectrum upon protonation is not easy to predict. For protonated benzene the absorption is red-shifted as compared to neutral molecules but stays in the UV range, and for substituted benzene derivatives²⁴ the red-shifts range from 0.3 to 1.2 eV. A red-shift is thus also expected for isolated naphthaleneH⁺.

Previous calculations on the potential energy surface of the ground electronic state demonstrate that the C_{2v} isomer of naphthaleneH⁺ is slightly more stable than the C_{2h} isomer,^{13,27} in line with both the NMR spectra in solution² and IR spectra in the gas phase.¹³ The absorption spectrum was observed in HF solution at 400 nm, blue-shifted as compared to the one of benzeneH⁺ recorded under similar conditions.²¹ As the absorptions of larger (PAH)H⁺ ions are expected to shift to the red, this experimental finding addresses again the nature of the absorbing species and the perturbing role of the solvent.²¹

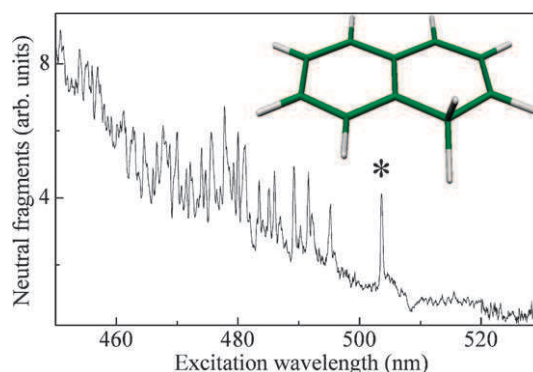


Fig. 1 Photodissociation spectrum of mass-selected naphthaleneH⁺ ions in the vicinity of the S₁ origin transition at 503.36 nm (indicated by an asterisk).

^a Centre Laser de l'Université Paris Sud (EA. 4127), Bât. 106, Univ. Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France.
E-mail: claude.dedonder-lardeux@u-psud.fr

^b Institut des sciences Moléculaires d'Orsay CNRS (FRE 3363) Bât. 210 Univ. Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France

^c Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin, Germany

^d Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731 Iran

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental set-up and procedures to discriminate between the radical cation and the protonated molecule (Fig. S1–S3). See DOI: 10.1039/c0cp00792g

Fig. 1 shows the electronic absorption spectrum of naphthaleneH⁺ obtained *via* photodissociation of mass-selected ions²⁵ and detection of neutral fragments (see the ESI†).

The absorption starts at 503.36 nm (2.46 eV), which is strongly red-shifted as compared to the absorption of the neutral molecule (312 nm, 3.97 eV),²⁸ corresponding to a spectral shift of 40% (1.53 eV). This transition is at lower energy than the calculated dissociation energy (2.69 eV).¹³ Moreover the fragmentation time measured is very short (10 ns or less, see the ESI†). Thus, the photofragmentation spectrum cannot result from single-photon absorption but is due to resonance enhanced multi-photon dissociation. Therefore the first band observed is not due to the fragmentation threshold but is assigned to the S₁ origin of the C_α isomer. This interpretation is fully consistent with the *ab initio* calculations and preliminary spectra of the weakly bonded naphthaleneH⁺-Ar dimer.²⁹

The presence of resolved vibrational bands shows that the excited state geometry is different from the ground state geometry since the vibrational bands and the 0–0 transition have similar intensity and several vibrational modes are observed. But the geometry change is not overly large, because the 0–0 transition can still be observed with high intensity. This observation is in contrast to theoretical and experimental results obtained for benzeneH⁺^{24,30} and protonated benzene dimer,²⁵ for which the geometrical change is so large that no vibrationally resolved spectrum could be obtained. In addition, the observation of resolved vibrational structures means that the excited state lifetime is not ultra-short as observed in protonated tryptophan³¹ and predicted for protonated benzene.³⁰

Due to the formation process (ionisation and protonation by a discharge), the temperature distribution of the ions is quite large and the beam contains cold ions formed in a region of the expansion where there are enough collisions to cool down the ions and also hot ions formed later in the expansion, which cannot be cooled down. These hot ions are most probably the cause of the underlying background observed also in the case of protonated benzaldehyde.³² The ratio between the continuous background (hot molecules) and “cold” bands is in the order of 1/1.

In order to understand the nature of the excited state, *ab initio* calculations for protonated naphthalene have been performed with the TURBOMOLE program package,^{33,34} making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals. The equilibrium geometry of protonated naphthalene in its closed-shell singlet ground electronic state (S₀) has been determined with the MP2 method. Excitation energies and equilibrium geometries of the lowest excited singlet state have been determined at the CC2 level, making use of the recently implemented CC2 analytic gradients. All calculations were performed with the correlation-consistent polarized valence double-zeta (cc-pVDZ) basis set.

The ground state structures of the two possible isomers of naphthaleneH⁺ were calculated and, in agreement with previous studies,^{13,27} the most stable one is the C_α isomer shown in Fig. 1. The excited state calculations yield a vertical excitation energy of 2.95 eV and an adiabatic transition energy

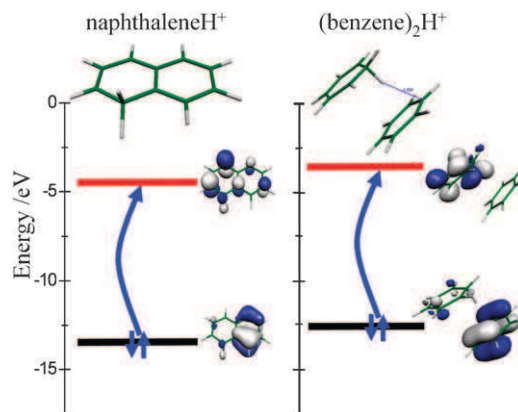


Fig. 2 Comparison of energy and shape of selected molecular orbitals of (benzene)₂H⁺ (right) and naphthaleneH⁺ (left). As in (benzene)₂H⁺, the HOMO (black line) of naphthaleneH⁺ is localised on the unprotonated ring, whereas the LUMO (red line) is more localised on the ring containing the excess proton. The resulting HOMO–LUMO excitation, giving rise to the charge-transfer transition observed in the optical range, is indicated by a blue arrow.

of 2.56 eV for this isomer, in reasonable agreement with the experimental transition (2.46 eV) considering the basis set used. The observed spectrum is thus assigned to the S₁ state, corresponding to the HOMO–LUMO excitation (Fig. 2, left panel) with an oscillator strength of 0.037. The HOMO is localized on the unprotonated ring, while the LUMO is mainly localised on the protonated part of the molecule, indicating the charge-transfer character of the excited state. This scenario is analogous to protonated benzene dimer, (benzene)₂H⁺, which also absorbs in the visible region²⁵ and has a similar orbital scheme (Fig. 2, right panel). It should be noted that the charge transfer character of the first excited state may explain the strong Stokes shift observed in the condensed phase.²¹

The second excited state of naphthaleneH⁺ corresponds to the (HOMO–1)–LUMO transition and does not have this charge-transfer character. It is similar in nature to the ππ* transition of the neutral molecule, with a calculated vertical energy of 3.48 eV.

The key result of the present work is to demonstrate that free (PAH)H⁺ ions indeed absorb strongly in the visible range. The large shift of the electronic transition upon protonation is rationalized by a charge-transfer state, which is only available for the protonated species but may be a general phenomenon for all (PAH)H⁺. Following photochemical stability arguments, small (PAH)H⁺ molecules are usually considered to be less favourable candidates for UIRs or DIBs, although some of the smallest PAH radical cations are stable upon photolysis.³⁵ Indeed there is no coincidence between the naphthaleneH⁺ spectrum in Fig. 1 and strong DIBs.¹⁶ Obviously, optical spectra of larger (PAH)H⁺ ions are needed for further tests of the DIBs hypothesis.

It is also worth noting that the present determination of the protonated naphthalene excited state implies an important increase of the naphthalene basicity upon electronic excitation: since the S₁ ← S₀ transition of protonated naphthalene is shifted by 1.53 eV as compared to the transition in neutral naphthalene, the proton affinity of the first excited state is 1.53 eV larger than in the ground state, *i.e.* changes from

802.9 kJ mol⁻¹³⁶ to 948 kJ mol⁻¹, which may lead to interesting excited state proton transfer reactions in clusters with solvent molecules.

Acknowledgements

This work has been supported by the Université Paris–Sud 11 (PPF Applications of lasers in physical chemistry and biomedical photonics), the ANR research grant (NT05-1 44224), and the PROCOPE 17832NK program. O. D. acknowledges financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DO 729/3), the Fonds der Chemischen Industrie, and the DAAD/Procope program (D/0707510). I. A. thanks the Atomic Energy Commission of Syria for his grant.

Notes and references

- 1 P. Weilmünster, A. Keller and K. H. Homann, *Combust. Flame*, 1999, **116**, 62–83.
- 2 G. A. Olah, G. D. Mateescu and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1865–1874.
- 3 L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens and J. R. Barker, *Astrophys. J.*, 1985, **290**, L25–L28.
- 4 A. Leger and J. L. Puget, *Astron. Astrophys.*, 1984, **137**, L5–L8.
- 5 N. Solcà and O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 3628–3631.
- 6 H. Knorke, J. Langer, J. Oomens and O. Dopfer, *Astrophys. J.*, 2009, **706**, L66–L70.
- 7 M. Hammonds, A. Pathak and P. J. Sarre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4458–4464.
- 8 S. Iglesias-Groth, A. Manchado, D. A. Garcia-Hernandez, J. I. G. Hernandez and D. L. Lambert, *Astrophys. J.*, 2008, **685**, L55–L58.
- 9 J. Oomens, A. G. G. M. Tielens, B. G. Sartakov, G. v. Helden and G. Meijer, *Astrophys. J.*, 2003, **591**, 968–985.
- 10 A. Pathak and P. J. Sarre, *Mon. Not. R. Astron. Soc.: Lett.*, 2008, **391**, L10–L14.
- 11 S. Schlemmer, D. J. Cook, J. A. Harrison, B. Wurfel, W. Chapman and R. J. Saykally, *Science*, 1994, **265**, 1686–1689.
- 12 T. Snow, L. V. Page, Y. Keheyian and V. M. Bierbaum, *Nature*, 1998, **391**, 259–260.
- 13 U. J. Lorenz, N. Solca, J. Lemaire, P. Maitre and O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 6714–6716.
- 14 A. M. Ricks, G. E. Doublerly and M. A. Duncan, *Astrophys. J.*, 2009, **702**, 301–306.
- 15 G. H. Herbig, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 1995, **33**, 19–73.
- 16 P. Jenniskens and F. X. Desert, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 1994, **106**, 39–78.
- 17 A. G. G. M. Tielens and T. P. Snow, *The Diffuse Interstellar Bands, Astrophysics and Space Science Library*, 1995.
- 18 G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1393–1405.
- 19 G. Dallinga, E. L. Mackor and A. A. V. Stuart, *Mol. Phys.*, 1958, **1**, 123–140.
- 20 V. Gold and F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2172–2180.
- 21 C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3264–3268.
- 22 B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3136–3139.
- 23 V. H. Luther and G. Pockels, *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 159–168.
- 24 B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3214–3225.
- 25 S. Chakraborty, R. Omidyan, I. Alata, I. B. Nielsen, C. Dedonder, M. Broquier and C. Jouvét, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11091–11097.
- 26 D. Zhao, J. Langer, J. Oomens and O. Dopfer, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 184307.
- 27 D. Kovacek, Z. B. Maksic and I. Novak, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 1147–1154.
- 28 M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama and K. Kimura, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 7763–7772.
- 29 O. Dopfer *et al.*, unpublished results.
- 30 M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5865–5873.
- 31 H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, G. Gregoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat and J. A. Fayeton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 394–398.
- 32 I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier and C. Jouvét, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11479–11486.
- 33 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **162**, 165–169.
- 34 TURBOMOLE. V6.0 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE GmbH. 2009.
- 35 S. P. Ekern, A. G. Marshall, J. Szczepanski and M. Vala, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 3498–3504.
- 36 E. P. Hunter and S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, **27**, 413–656.

Electronic Supplementary Information

Experimental set-up and procedures

Protonated naphthalene is produced in a pulsed, high-voltage electric discharge source coupled to a pulsed nozzle (General Valve) of 200 μm diameter (Figs. S1 and S2). The discharge is produced 0.5 mm downstream from the nozzle between two electrodes, as described in previous studies.^{1,2} The gas mixture consists of 50% of He and 50% of H_2 seeded with naphthalene vapour (from Sigma-Aldrich used without any further purification), the protonated species being obtained only in presence of H_2 . The typical backing pressure is about 2 bars while the pressure in the source chamber is 1×10^{-5} mbar.

The supersonic jet containing the ions produced in the discharge is collimated by a 5 mm diameter skimmer located 10 cm downstream from the nozzle orifice. The collimated ion beam is then passed into a second differentially pumped chamber where a reflectron time-of-flight mass spectrometer (RETOF) is set perpendicularly to the molecular beam axis, the pressure in the chamber being 2×10^{-6} mbar.

The cations produced in the source chamber are extracted into the reflectron time-of-flight mass spectrometer by applying pulsed voltages on the extraction and acceleration electrodes (≈ 2200 V and ≈ 1800 V). A mass resolution of $m/\Delta m > 200$ is achieved with a field free flight distance of 157 cm before the reflectron mirror, which is sufficient to separate the protonated species from the radical cation (see Fig. S1).

Laser induced photo-fragmentation of the ions is carried out just before the reflectron mirror using a 10 Hz, nanosecond OPO (optical parametric oscillator) laser (EUROSCAN). The BBO crystal ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) of the OPO laser is pumped with the third harmonic (355 nm) of a Nd^{+3} :YAG laser (Quintel YG981C) delivering a tunable wavelength between 413 and 670 nm with an output power in the range of 1 to 15 mJ. The laser is mildly

focused to interact with the ion bunch in the interaction region located just before the reflectron mirror, the laser spot being typically 1 mm^2 .

In the current experiment, the time-of-flight mass spectrometer is set to detect the neutral fragments on the micro-channel plate (MCP) detector 1 (Fig. S2) located behind the reflectron mirror, while the ions (parent and fragments) are repelled by the voltages applied on the reflectron electrodes. The photo-fragmentation spectrum is recorded by monitoring the neutral fragments detected on the MCP as a function of laser wavelength.

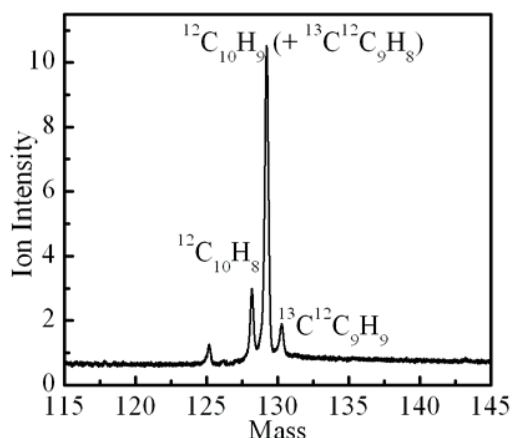


Figure S1. Mass spectrum obtained with the discharge source coupled to a supersonic jet for a gas mixture of helium and hydrogen seeded with naphthalene vapor.

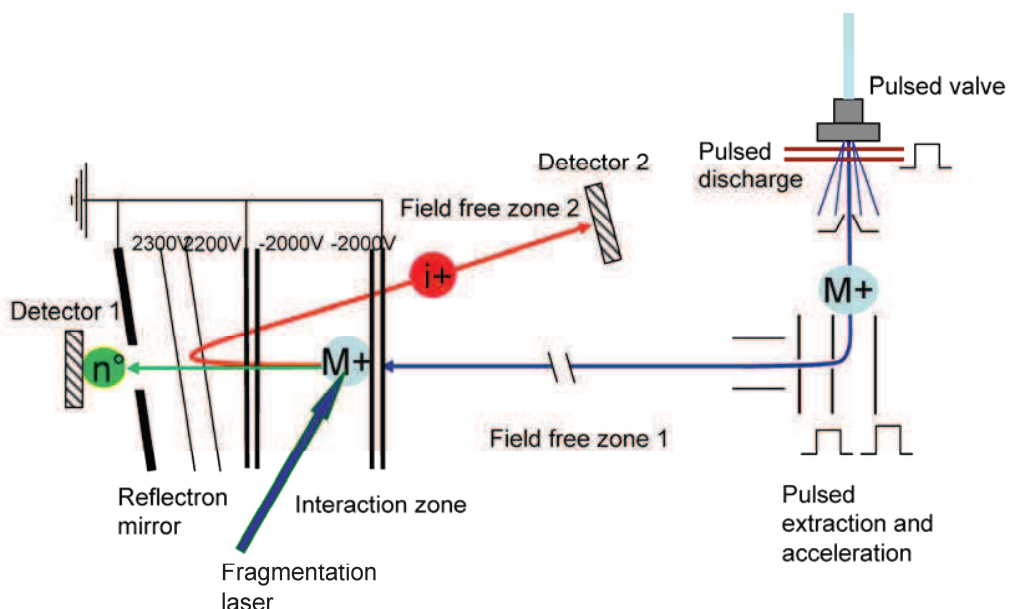
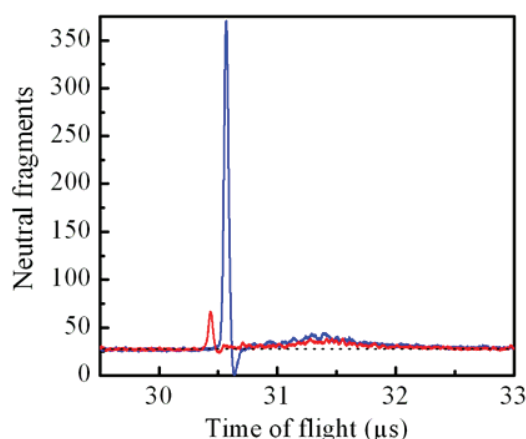


Figure S2: Scheme of the experimental set-up: the ions are formed in an electric discharge located just after the pulsed valve generating the supersonic expansion. The jet is skimmed; the parent ions are extracted and accelerated with pulsed voltages and enter a first field free region. They enter the interaction zone located just in front of the electrostatic reflector where they are photo-fragmented with the laser. The ions are selected by their arrival time in the interaction region. The interaction zone is held at a fixed potential so that the neutral fragments have a sufficient kinetic energy to be detected efficiently on detector 1 and differentiated from collision-induced fragments. The unfragmented parent ions as well as the fragment ions are reflected and may be detected after the second field free region on a second micro-channel plate detector 2.

Detector 1 receives all the neutral species produced from fragmentation of accelerated ions, which includes the fragments produced by the laser and those produced by collisions with the residual gas in the field free region. In order to discriminate between the photoproducts and the collisional background, the laser is interacting with the ions in a region held at a fixed potential of -2 kV where the parent ions gain a kinetic energy of ≈ 4 keV. The interaction zone is short (2 cm) so that the number of neutral fragments produced by collisions in this region is very small and can be neglected. The neutral fragments produced from the photo-fragmentation process have the same velocity as their parent ions. The arrival time on detector 1 of the neutral fragments produced in the interaction region or in the field free region, is presented in Fig. S3. The narrow intense peak corresponds to the neutral particles produced in the interaction region from ions having a kinetic energy of ≈ 4 keV, whereas the weak broad peak around $31.5 \mu\text{s}$ corresponds to collision-induced neutral fragments produced in the long field free region from ions having a kinetic energy of ≈ 2 keV. Hence, the neutral particles produced in the interaction region reach the detector at earlier times compared to those produced in the field free region. The kinetic energy of a parent ion changes due to a collision. This leads to a distribution in kinetic energy when fragmentation occurs, resulting in a velocity distribution for the neutral fragments which is reflected in the broadening of the signal observed on detector 1. The kinetic energy release in the fragmentation process is in the order of 1 eV in the center of mass frame, which is very small as compared to the kinetic energy of the parent in the laboratory frame (2 or 4 keV).

The laser arrival time is adjusted to select the parent ion. In Fig. S3, the red curve is the signal of neutral photo-fragments recorded when naphthalene ions (m/z 128) are selected while the blue spectrum corresponds to fragmentation of naphthalene H^+ ions (m/z 129), the difference in the laser time delay used to select either naphthalene $^+$ or naphthalene H^+ being 130 ns. These signals have been recorded at $\lambda=450$ nm where both ions absorb, the naphthalene $^+$ signal being much smaller than the naphthalene H^+ signal. The signal recorded at m/z 129 includes a contribution from the naphthalene $^+$ isotope with one ^{13}C atom, which is less than 10 % of the m/z 128 naphthalene $^+$ signal and is thus very small (same order of magnitude as the noise).



S3: Time-of-flight spectra of the neutral fragments arriving on detector 1: in the red trace the laser delay is adjusted to dissociate the naphthalene $^+$ ions, for the blue trace the delay is fixed to dissociate the naphthalene H^+ ions. The broad peak corresponds to collision-induced dissociations.

When the fragmentation spectrum is recorded, the fluctuation in the discharge source is taken into account by monitoring the collision-induced signal at the same time as the photo-induced signal. The signal from the MCP detectors is sent to the digitizing storage oscilloscope, which was interfaced to a PC.

The experimental method presented here is efficient to investigate the absorption spectra of ions using the photo-dissociation technique because it always produces a neutral fragment independently of the branching ratio. The major drawback is that there is no information on this branching ratio of the fragmentation process.

Another method that could have been used is depletion of the parent ion signal. The number of ions arriving at the correct mass in the interaction region is on the order of 10^4 , but since the ion cloud is quite diffuse, the laser will interact with only a small part of the ions (estimated as 1%). The number of ions that will fragment is then much lower than the fluctuation of the parent ion signal, which can be as much as 20% due to the instability of the discharge. Under these conditions, the depletion of the parent ion signal is too weak to be detected.

Since our detection relies on the fragmentation of the molecule, the first band may correspond to the fragmentation threshold. If this were the case, one should observe a rather long fragmentation time for the first band and a strong dependence of the fragmentation time on the excess energy. The fragmentation time can be measured when a 1 kV/cm electric field is applied in the interaction zone. In this case the kinetic energy of the parent ion is changing as it travels inside the interaction zone and the neutral fragment keeps the parent ion velocity. When the photofragmentation is performed in the electric field configuration, a neutral issued from a very fast fragmentation (within the laser pulse) will appear at the time of the intense blue peak in figure S3 whereas if the fragmentation event occurs near the end of the interaction zone, the neutral fragment will have a lower velocity and will arrive at longer times on the detector, on the broad blue bump. As a result, if the fragmentation time is longer than 10 ns, the ensemble of neutrals emitted during the parent ion lifetime will give rise to a peak broadened towards longer time of flights. With this technique a resolution of 10 ns can be achieved.³ In the present case, we did not observe any broadening of the photo-fragment peak indicating that the neutrals are produced within 10 ns for the first band, which seems to be too short for a fragmentation at threshold. Thus, the first band observed is not due to the fragmentation threshold and the photofragmentation spectrum cannot result from single photon absorption but is due to resonance enhanced multi-photon dissociation.

References

1. Juvet, C.; Lardeux-Dedonder, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D., *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 1759-1764.
2. Juvet, C.; Lardeux-Dedonder, C.; Solgadi, D., *Chem. Phys. Lett.* 1989, 156, 569-572.
3. B. Lucas, M. Barat, J.A. Fayeton, C. Juvet, P. Çarçabal, G. Gregoire *Chem. Phys.* 2008, 347, 324-330

4 Chapitre IV

Molécules Polycycliques aromatiques protonées non linéaires

Sommaire

4	Chapitre IV.....	132
	Introduction	133
4.1	Le fluorène protoné.....	134
4.1.1	Spectre d'absorption	136
4.1.2	Calculs <i>ab-initio</i>	136
4.1.3	Analyse des vibrations	137
4.1.4	Le transfert de charge.....	138
4.2	Le phénanthrène protoné	139
4.2.1	Le spectre d'absorption.....	140
4.2.2	Calculs <i>ab-initio</i> de S_1	142
4.2.3	Transfert de charge	143
4.3	Le pyrène protoné	143
4.3.1	L'isomère le plus stable	143
4.3.2	Spectre de photofragmentation	144
4.3.3	Calcul <i>ab-initio</i> en S_1	145
4.3.4	Analyse des vibrations	146
4.3.5	Transfert de charge	148
4.4	Bibliographie du chapitre IV	150
4.5	Publications concernant chapitre IV	152
4.5.1	Article 1	152
4.5.1.1	Informations Supplémentaires de l'article 1	152

Introduction

Dans le chapitre précédent on a étudié l'effet de la protonation sur le spectre d'absorption des molécules aromatiques linéaires. En particulier on a montré que le décalage vers le rouge du seuil de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ dépend du nombre de cycles aromatiques et de sa parité. Dans ce chapitre on montre quels effets pourrait produire la protonation sur les molécules aromatiques ayant une géométrie non linéaire. Les molécules sur lesquelles on va focaliser notre étude sont le fluorène protoné, le pyrène protoné et le phénanthrène protoné. Ces trois molécules sont présentées sur la Figure 4-1.

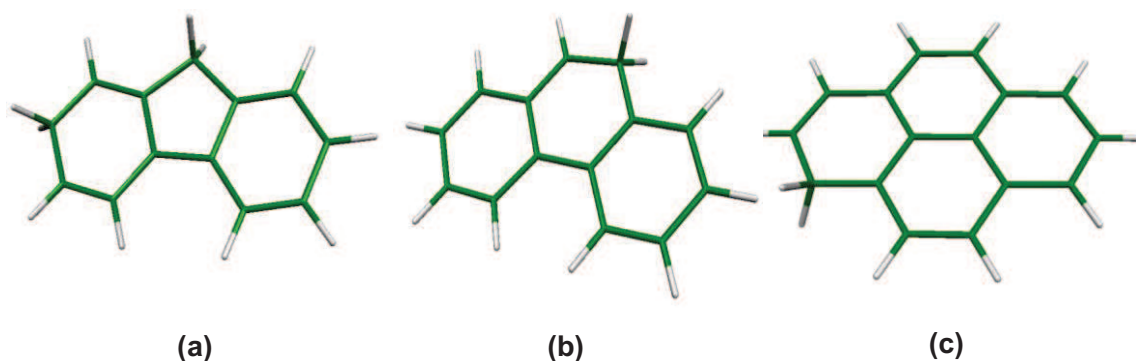


Figure 4-1: a) Fluorène protoné, b) Phénanthrène protoné, c) Pyrène protoné.

Comme dans les chapitres précédents l'étude des spectres d'absorption en phase gazeuse sera complétée par des calculs *ab-initio* qui sont des outils indispensables pour analyser et comprendre les résultats obtenus.

4.1 Le fluorène protoné

La structure du fluorène protoné $C_{13}H_{11}^+$ de poids moléculaire 167.2 amu est montrée sur la Figure 4-2.

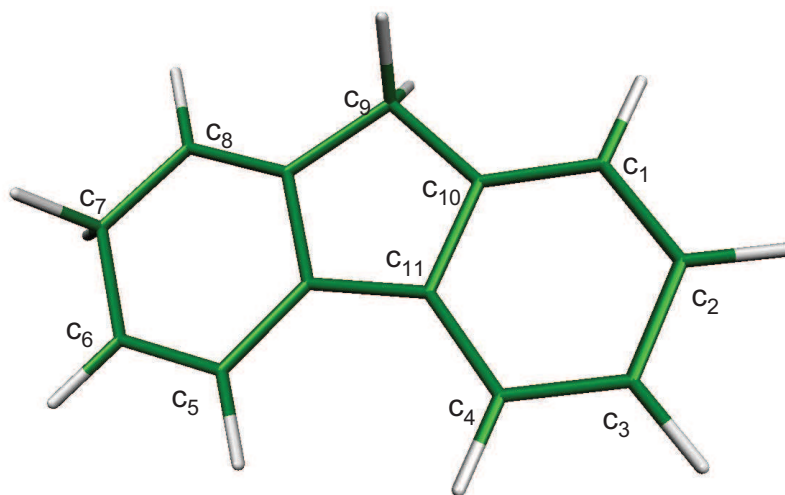


Figure 4-2: Fluorène protoné avec les différents sites de protonation.

La protonation du fluorène a été utilisée pour modifier les propriétés optiques des polymères conjugués [1–3], le but étant de concevoir et de développer des émetteurs organiques et de nouveaux capteurs optiques, adaptés à des applications particulières dans de nouvelles régions spectrales. Cependant l'effet de la protonation du monomère du fluorène protoné est important pour comprendre les propriétés optiques de ces systèmes complexes.

Récemment, des études spectroscopiques dans l'infrarouge ont été faites pour caractériser la stabilité des différents isomères résultants de la protonation [4], [5]. Les calculs *ab-initio* effectués dans l'état fondamental (MP2, SVP) donnent l'énergie des différents isomères du fluorène protoné (Figure 4-3).

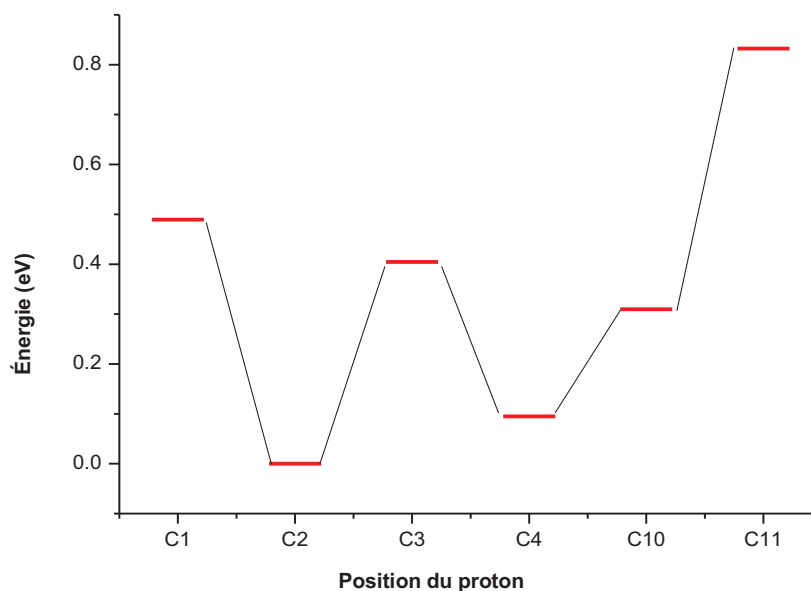


Figure 4-3: Energie de différents isomères du fluorène protoné.

Tous les isomères de cet ion appartiennent au groupe de symétrie C_s . Il semble que C_2 soit l'isomère le plus stable (Figure 4-4). Il existe un autre isomère C_4 , qui a une énergie proche de celle de C_2 ($\Delta E_{C_4, C_2} = 0.09$ eV). Les autres isomères ont des énergies plus élevées ($\Delta E > 0.3$ eV).

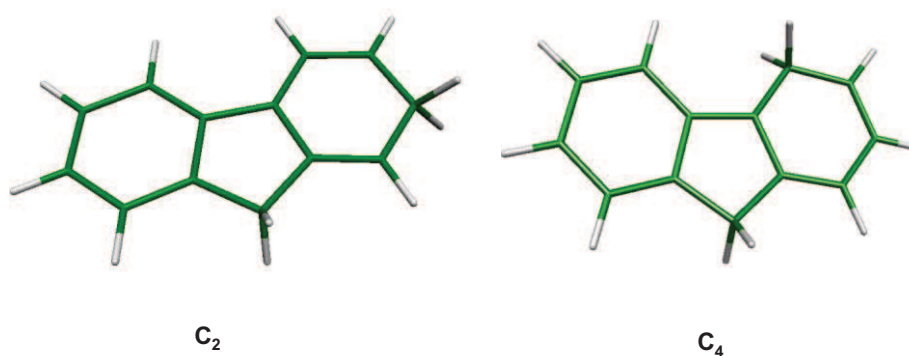


Figure 4-4: Les deux isomères C_2 , C_4 , les plus stables en énergie.

4.1.1 Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption dans la région spectrale 420 - 490 nm est présenté sur la Figure 4-5. Il montre deux progressions vibrationnelles, La première commence à 479,8 nm (2,58 eV), et la deuxième à 447,6 nm (2.77eV), cette dernière a une intensité plus élevée que la première, qui sort à peine du bruit expérimental.

Ces deux progressions peuvent être produites, soit par l'excitation de deux états électroniques différents d'un même isomère, soit par l'absorption de deux isomères différents. Pour confirmer l'une de ces deux hypothèses, il est nécessaire de calculer les transitions électroniques vers le premier et le deuxième état excité pour les isomères C₂ et C₄.

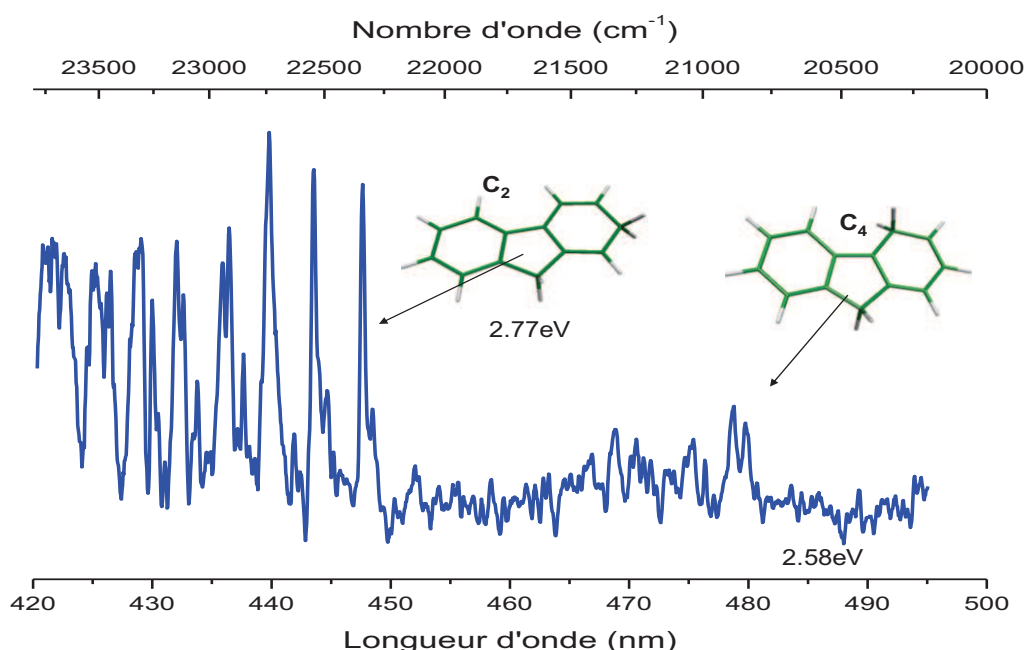


Figure 4-5: Spectre d'absorption du fluorène protoné, il montre deux progressions vibrationnelles. La première commence à 479,8 nm (2,58 eV), et la deuxième à 447,6 nm (2.77eV).

Le seuil de transition électronique du fluorène neutre est à 296 nm (4,18 eV) [6], alors que celui du fluorène protoné est décalé vers le rouge d'environ 200 nm, un décalage similaire à celui du naphthalène protoné.

4.1.2 Calculs *ab-initio*

Des calculs *ab-initio* sont effectués pour connaître les valeurs des transitions électroniques verticales vers le premier et le deuxième état excité pour tous les isomères du fluorène protoné. Cependant les valeurs des transitions adiabatiques sont calculées seulement pour les transitions vers le premier état excité S₁, après optimisation de sa géométrie. La prise en compte de la

différence d'énergie ΔZPE (Zero-point energy correction) a permis d'obtenir les valeurs de ces transitions (Tableau 4-1).

Les énergies de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ calculées pour les isomères C_2 et C_4 sont en incroyablement bon accord avec les valeurs observées (2,59 eV calculée à comparer à 2,58 eV observée pour la première progression attribuée à C_4 et 2,76 eV calculée à comparer à 2,77 eV observée pour la deuxième progression attribuée à C_2).

Tableau 4-1: Calculs *ab-initio* pour les différents conformères du fluorène protoné.

Isomère	$S_1 \leftarrow S_0$ Transition verticale (eV)	$S_2 \leftarrow S_0$ Transition verticale (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ Transition adiabatique (eV)	ΔZPE (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ Transition adiabatique corrigée par ΔZPE (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ Transition adiabatique corrigée par ΔZPE (nm)
C_2	3.20	3.50	2.91 (.029*)	-0.156	2.76	449.22
C_4	2.91	3.08	2.74 (.046*)	-0.155	2.59	478.70
C_{10}	2.91	3.20	2.65 (.196*)	-0.157	2.49	497.93
C_3	2.46	2.76	2.22 (.158*)	-0.101	2.12	584.83
C_1	2.33	2.59	2.07 (.059*)	-0.103	1.97	629.36
C_{11}	2.81	3.09	2.10 (.001*)	-0.093	2.01	616.84

*Oscillator strength (length gauge)

Nous pensons pouvoir ainsi écarter l'hypothèse que les deux progressions sont dues à deux états électroniques différents de l'isomère C_4 . De plus, l'écart en énergie entre les états électroniques S_1 et S_2 pour l'isomère C_4 est de 0,3 eV pour des transitions verticales (Tableau 4-1). Cette écart devient 0.5 eV après optimisation de la géométrie en S_1 et S_2 et prise en compte de la correction ΔZPE (transitions adiabatiques corrigées avec ΔZPE) [7], une valeur trois fois plus grande que l'écart observé (0.17eV). Cela met en évidence que les seuils observés sont dus aux premiers états excités des deux isomères C_2 et C_4 .

4.1.3 Analyse des vibrations

On a simulé le spectre vibrationnel de l'isomère C_2 avec le logiciel *Pgopher* [8]. Ces simulations nous permettent de déterminer les modes de vibration actifs et les facteurs de Franck-Condon. Les simulations sont faites pour des températures de 10 K et 300K, ce qui correspondent respectivement aux molécules froides et chaudes. Les spectres simulés sont proches de ceux mesurés expérimentalement (Figure 4-6) aussi bien en position qu'en intensité.

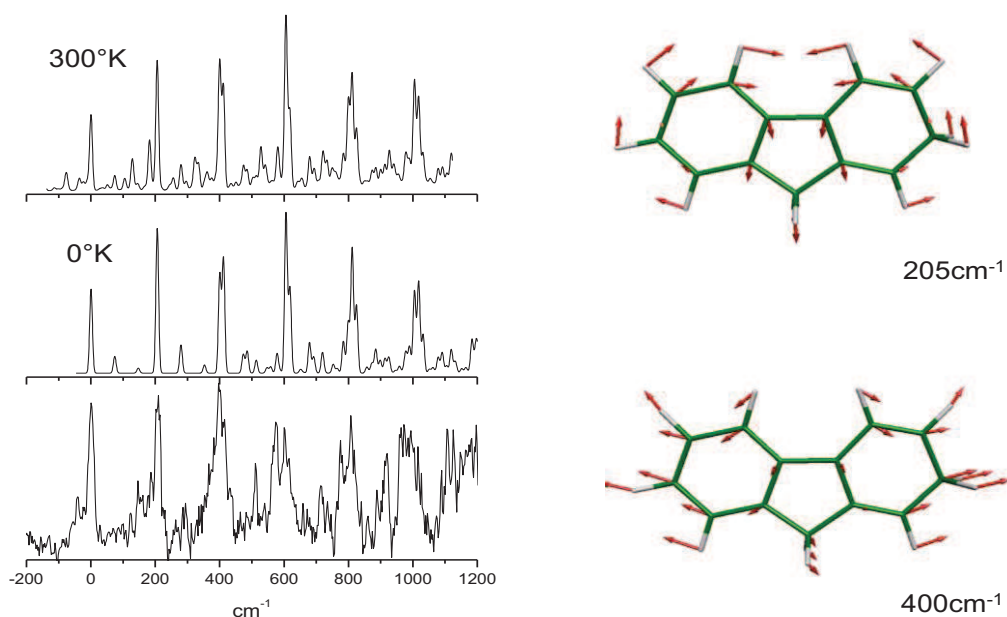


Figure 4-6: a) Simulation des vibrations pour $T = 10\text{K}$ et $T = 300\text{K}$. b) Les deux modes actifs

On remarque que les deux modes actifs à 205 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspondent à des déformations du plan de la molécule, très similaires à celles observées avec le naphthalène protoné et le tétracène protoné.

On notera que le mode à 205 cm^{-1} est similaire à celui du fluorène neutre qui a une fréquence proche [9]. Toutefois, ce mode est plus intense dans le fluorène protoné que dans le fluorène neutre. Ceci est dû à la déformation de la molécule lors de l'excitation.

4.1.4 Le transfert de charge

La transition $S_1 \leftarrow S_0$ est due principalement à l'excitation d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitales LUMO (Figure 4-7), qui correspond au transfert de charge depuis l'anneau benzénique non protoné vers le cycle protoné. Ce transfert de charge est probablement responsable de la grande déformation de la molécule.

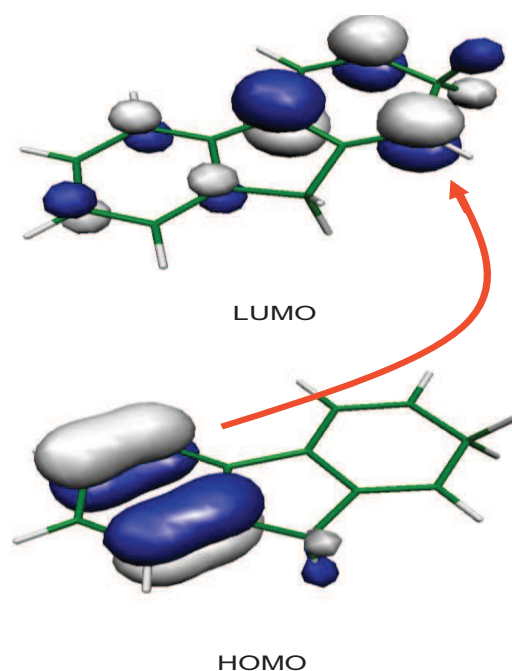


Figure 4-7: première transition électronique correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO du fluorène protoné

Ce transfert de charge est aussi à l'origine du décalage vers le rouge dans le spectre d'absorption, comme c'est le cas pour le dimère du benzène protoné [10].

4.2 Le phénanthrène protoné

Le phénanthrène protoné, de poids moléculaire 179.23 amu, contient trois cycles aromatiques. Cette molécule atteint la pression de vapeur saturante (0.01 bar) pour une température de l'ordre de $T = 160^{\circ}\text{C}$. Il possède le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène que l'anthracène protoné $\text{C}_{14}\text{H}_{11}^{+}$, mais sa géométrie est différente (Figure 4-8 a).

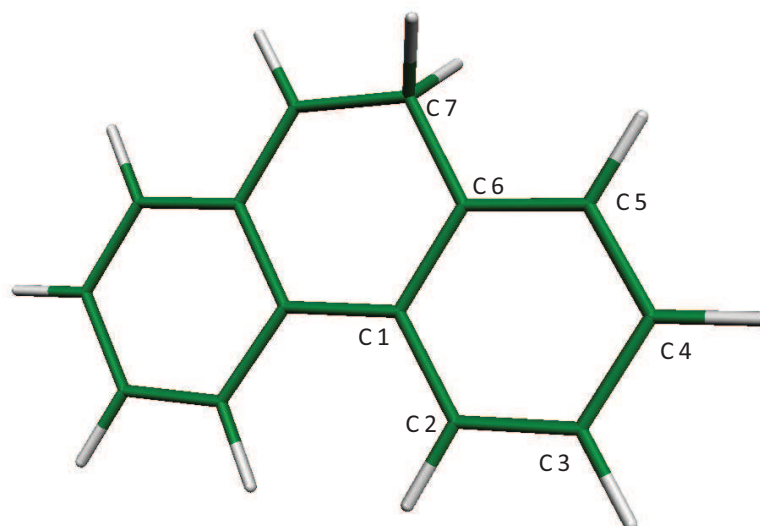


Figure 4-8: a) Le phénanthrène avec les sept différents sites de protonation C_i .

Les calculs *ab-initio* (MP2, SVP) donnent l'énergie des isomères dans l'état fondamental (Figure 4-9). Il y a trois isomères qui sont nettement plus bas en énergie (C_7 , C_2 et C_5). Le plus stable est C_7 (symétrie C_s), dans lequel le proton est attaché à l'atome de carbone (C_7), viennent ensuite les deux isomères C_2 et C_5 qui ont aussi une symétrie C_s , et pour lesquels les différences en énergie par rapport au C_7 sont $\Delta E_{C_7-C_5} = \Delta E_{C_7-C_2} = 0.20$ eV.

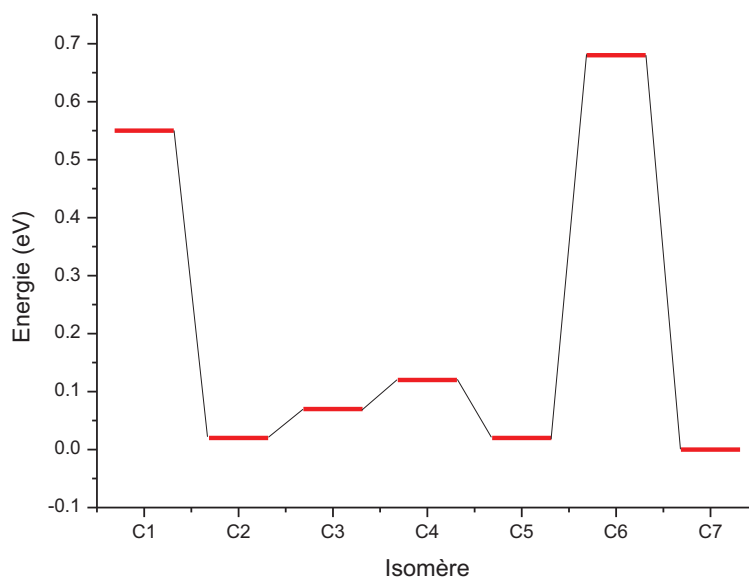


Figure 4-9: Energie de différents isomères du phénanthrène protoné.

4.2.1 Le spectre d'absorption

Le spectre d'absorption est présenté sur la Figure 4-10. Le seuil d'absorption électronique se situe à 600 nm. L'intensité est maximum pour une longueur d'onde de 450 nm. On observe un

décalage d'environ de 260 nm par rapport à l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ du phénanthrène neutre localisée à 341.0 nm [11].

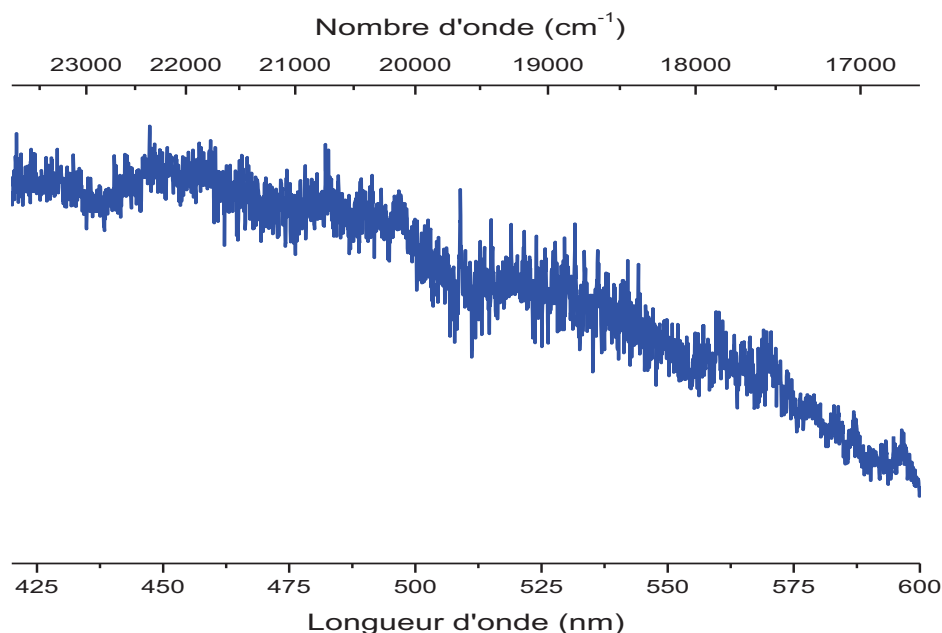


Figure 4-10: Spectre de photofragmentation du phénanthrène protoné.

Notons qu'un premier examen de ce spectre ne permet pas de distinguer de progression vibrationnelle au seuil de la transition électronique, mais seulement une fluctuation due au bruit. Dans les mêmes conditions expérimentales le spectre d'absorption de l'anthracène protoné résolu vibrationnellement a été obtenu (chapitre III). Le spectre en matrice de néon est résolu vibrationnellement [12], le seuil de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ est observé à 596.6 nm (Figure 4-11, courbe noire).

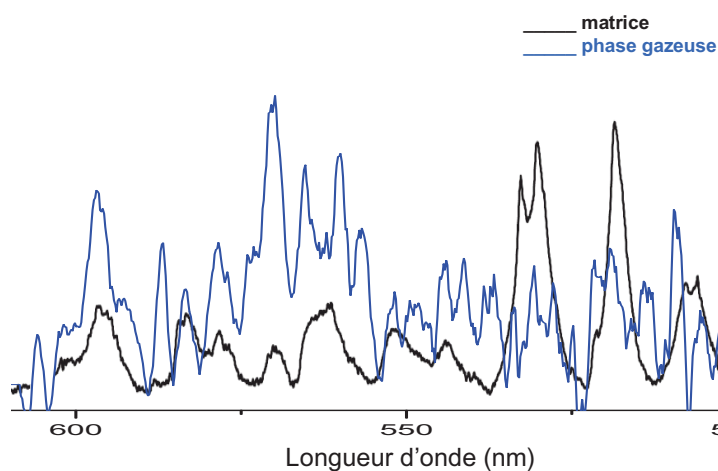


Figure 4-11: deux spectres obtenus pour l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ du phénanthrène protoné. Le spectre en bleu correspond à nos résultats après avoir supprimé la ligne de base le spectre en noir est celui obtenu en matrice de néon [12].

On a supprimé le fond du spectre enregistré dans la région 490-610 nm et on a aussi moyenné le signal dans cette région (Figure 4-11, courbe bleu) pour le comparer avec le spectre obtenu en matrice

On remarque que la raie 0-0 de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ se trouve à la même position, 596 nm pour les deux spectres, par contre les autres raies des deux spectres ne sont complètement en accord, ni en position ni en intensité. Les calculs montrent que le phénanthrène protoné subit un changement important dans l'état excité (paragraphe suivant), on pense que la matrice joue probablement le rôle d'un stabilisateur et empêcher la déformation de la molécule dans l'état excité, rendant ainsi possible l'observation des bandes vibrationnelles (comme c'est le cas pour le benzène protoné en matrice de néon [13]). On peut aussi remarquer que le signal sur bruit n'est pas bon donc que les comparaisons sont sujettes à caution.

4.2.2 Calculs *ab-initio* de S_1

On a optimisé la géométrie dans le premier état excité S_1 (CC2, aug-cc-pVDZ). Cette optimisation a conduit à une déformation importante de la molécule (Figure 4-12 b). L'atome de carbone sur lequel a lieu la protonation sort complètement du plan de la molécule et les deux cycles benzéniques de chaque côté de la molécule se plient en sens opposées avec un angle à 18° .

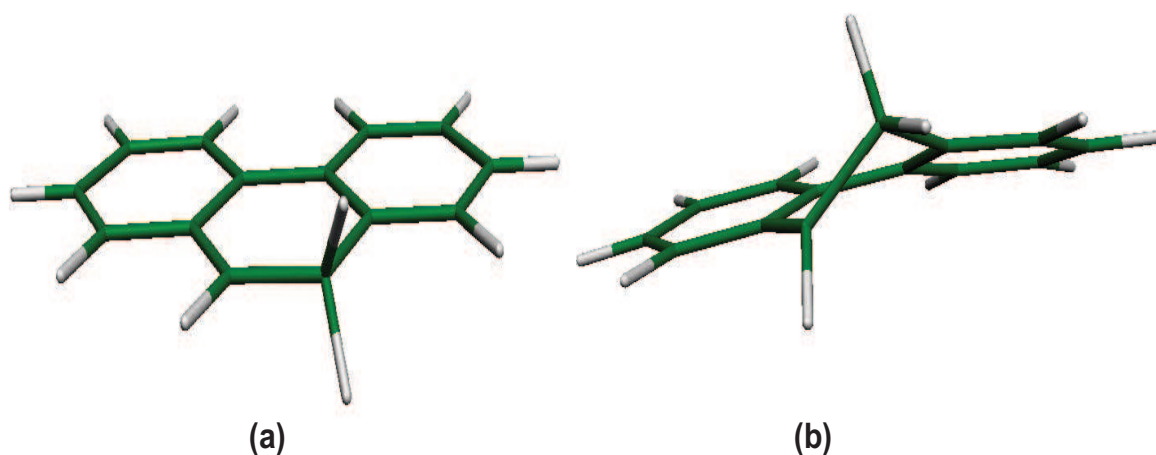


Figure 4-12: a) Géométrie optimisée en S_1 du phénanthrène protoné, a) Configuration initiale b). Configuration finale.

Les calculs montrent aussi que pendant l'optimisation de la géométrie une intersection conique avec l'état fondamental se produit, comme dans le cas de benzène protoné [14], en conséquence on s'attend à une relaxation rapide via l'état fondamental.

4.2.3 Transfert de charge

La transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ observée est attribuée au transfert d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO du phénanthrène protoné.

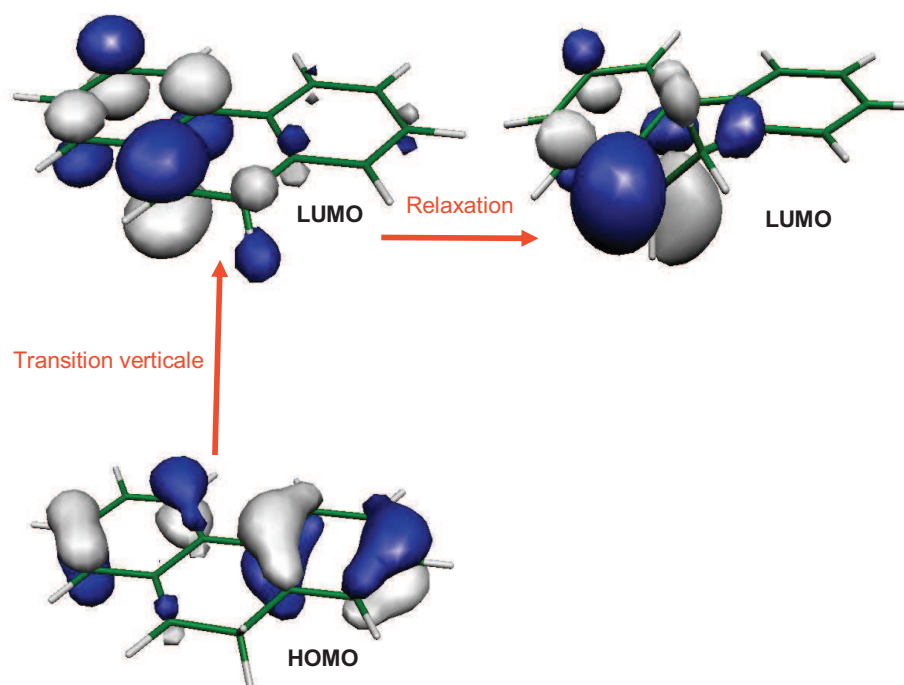


Figure 4-13: Orbitales HOMO, LUMO du phénanthrène protoné. La fonction d'onde de l'orbitale LUMO est présentée avant et après relaxation.

Cette transition produit un transfert de charge vers un cycle benzénique de la molécule qui est relativement éloigné du proton. La charge transférée reste localisée au même endroit lorsqu'on optimise la géométrie de la molécule dans le premier état excité S_1 .

4.3 Le pyrène protoné

Le pyrène protoné ($C_{16}H_{11}^+$), de poids moléculaire 203.2 amu, contient quatre cycles aromatiques. Cette molécule atteint la pression de vapeur saturante (0.01 bar) pour une température de l'ordre de $T = 220^\circ \text{C}$ (comme dans le cas du tétracène protoné, on a utilisé la vanne spéciale conçue par Ebata *et al.* [15], [16] pour pouvoir mettre cette molécule en phase gazeuse).

4.3.1 L'isomère le plus stable

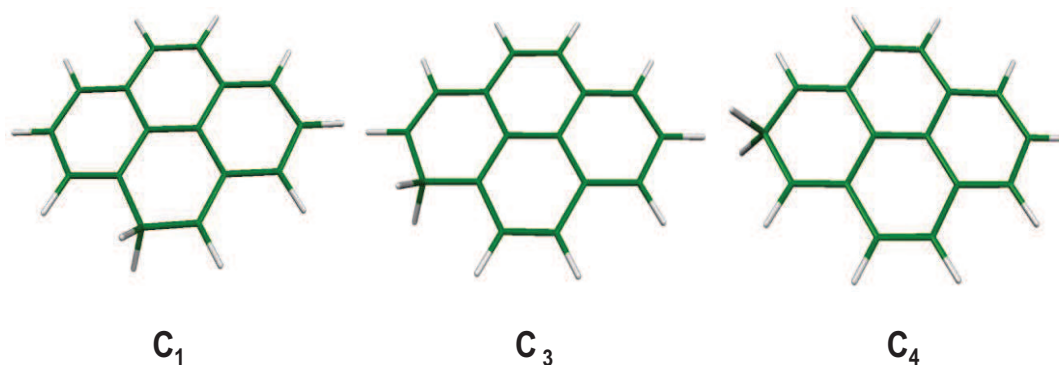


Figure 4-14: Les trois isomères C1, C2 et C3 les plus stables en énergie.

Les calculs *ab-initio* (MP2, SVP) dans l'état fondamental montrent qu'il y a trois isomères qui sont les plus bas en énergie. Ces isomères sont C₁, C₃, C₄ (Figure 4-14), où C₃ est l'isomère le plus stable. Les énergies des isomères C₁, C₄ par rapport à C₃ sont de $\Delta E_{C4-C3} = 0.69$ eV et $\Delta E_{C1-C3} = 0.47$ eV (Figure 4-15). Les deux isomères C₁ et C₃ appartiennent au groupe de symétrie C_s, alors que C₄ appartient au groupe C_{2v}.

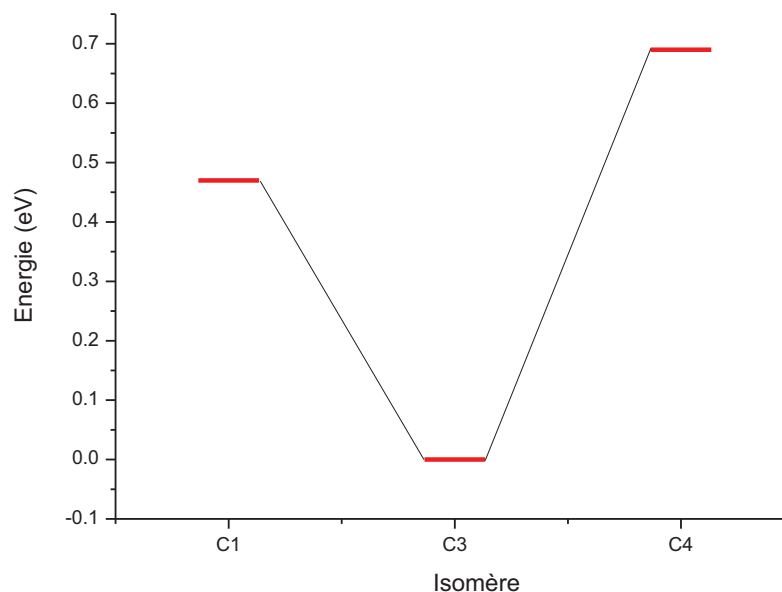


Figure 4-15: Energies de différents isomères du pyrène protoné (MP2, SVP).

4.3.2 Spectre de photofragmentation

Le seuil d'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$ du pyrène protoné est observé à 485.93 nm (Figure 4-16). Le spectre montre une structure vibrationnelle, ce qui prouve que la durée de vie du premier état excité est relativement longue et que le changement de géométrie dans l'état excité est faible.

Le seuil de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ du pyrène protoné n'est que peu décalé (120 nm vers le rouge) par rapport à celui du pyrène neutre (367.43 nm) [17].

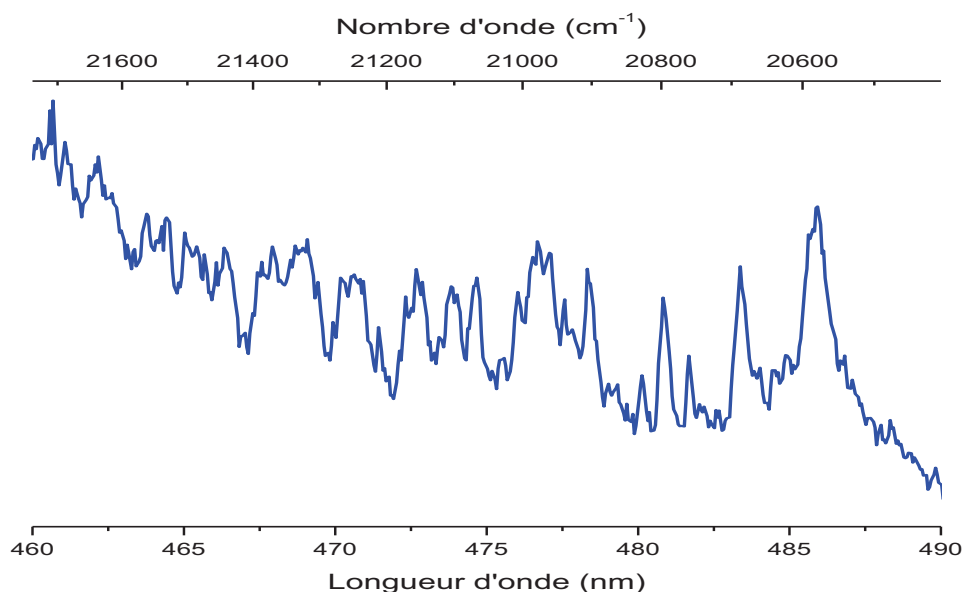


Figure 4-16: Spectre de photofragmentation du pyrène protoné, l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est à 485.93 nm.

Remarque : Pour le pyrène en matrice de néon, la transition 0-0 ($S_1 \leftarrow S_0$) a été observée à 487.5 nm [18].

4.3.3 Calcul *ab-initio* en S_1

On a effectué des calculs *ab initio* (MP2, SVP) dans l'état excité pour les isomères C_3 , C_4 et C_1 . Les énergies des transitions électroniques verticales $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$, et des transitions adiabatiques $S_1 \leftarrow S_0$ incorporant la correction ΔZPE sont présentées dans le Tableau 4-2. Ces calculs montrent que les deux isomères C_4 et C_1 absorbent dans des régions spectrales éloignées de la valeur mesurée expérimentalement. Par contre, l'isomère C_3 absorbe à 482.8 nm, valeur en bon accord avec celle mesurée.

Tableau 4-2: calculs *ab-initio* pour les transitions $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ du pyrène protoné.

Isomère	Symétrie	Transition verticale $S_1 \leftarrow S_0$ (eV)	Transition verticale $S_2 \leftarrow S_0$ (eV)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ (eV)	ΔZPE (eV)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ avec ΔZPE (eV)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ (nm)	Transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ avec ΔZPE (nm)
C_3	C_s	2.84	3.07	2.71	0.14	2.57	457.35	482.79
	C_1 non plan	2.84*	3.07*	2.68*	0.15*	2.53*	463.67*	490.60nm*
C_4	C_{2v}	2.06	3.23	1.91	-	-	649.19	-
C_1	C_s	1.91	2.58	1.62	0.10	1.52	764.79	815.54

* calculs effectués avec la base (aug-cc-pVDZ).

On a remarqué que l'isomère C₃ reste plan dans l'état excité si on utilise la base d'orbitales SVP, alors qu'il se déforme si la base utilisée est aug-cc-pVDZ. L'atome de carbone auquel le proton est attaché sort du plan de la molécule. On notera que pour cette géométrie la valeur de la transition adiabatique S₁←S₀ corrigée avec ΔZPE est de 490.6 nm, valeur qui, elle aussi, est proche de la valeur mesurée (486nm).

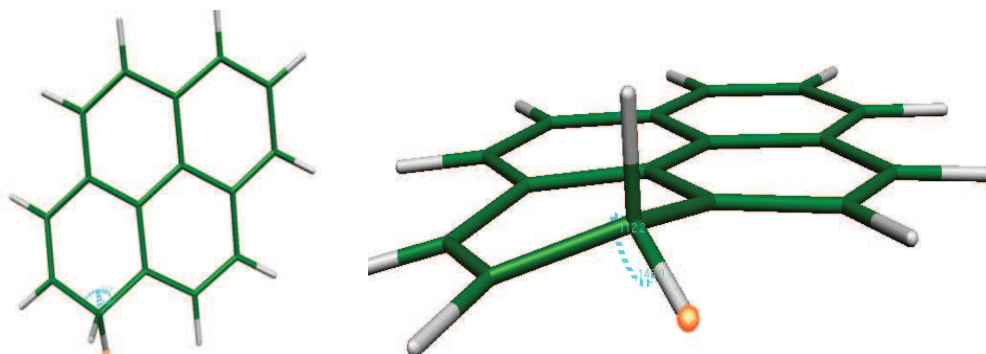


Figure 4-17: Géométrie du pyrène protoné après optimisation de S₁ (Méthode CC2 et base d'orbitales aug-cc-pVDZ-cc-pVDZ).

Si cette déformation existe, elle doit restée limitée contrairement au cas du benzène protoné, car cet état ne présente pas de croisement avec l'état fondamental. L'analyse des modes vibrationnels peut éventuellement mieux nous informer sur ce changement de géométrie dans l'état excité.

4.3.4 Analyse des vibrations

Des simulations des modes vibrationnels du pyrène protoné ont été effectuées pour les deux géométries plane et non plane, et pour deux températures différentes correspondant à des molécules froides (T = 10 K) et relativement chaudes (T = 200 K).

Sur la Figure 4-18 on montre les spectres simulés à T = 10K en géométrie plane (Figure 4-18-c) et non plane (Figure 4-18-a) comparées au spectre expérimental (Figure 4-18-b).

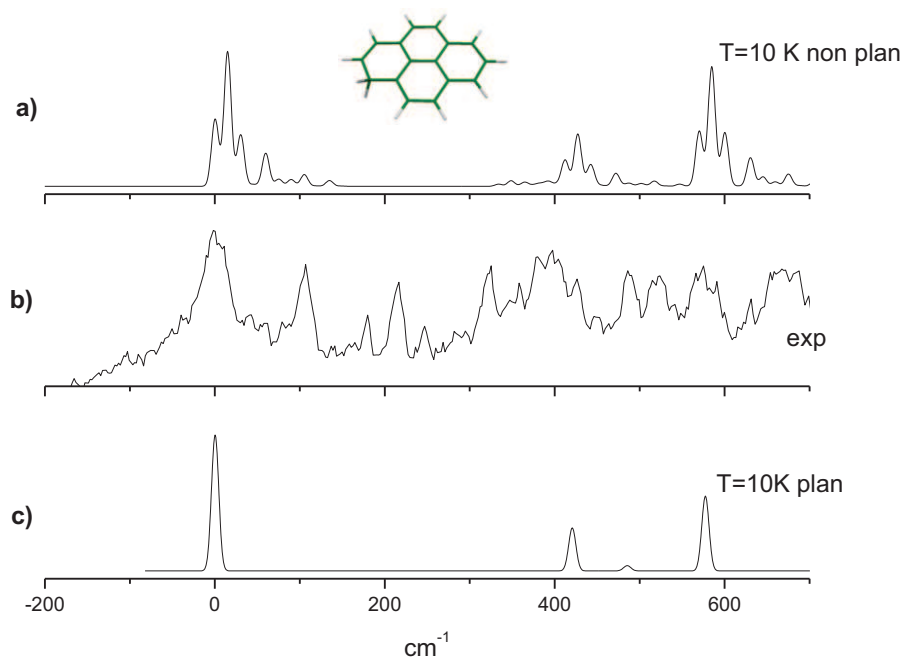


Figure 4-18: Spectres vibrationnels du pyrène protoné à $T = 10\text{ K}$, a) simulation en géométrie plane, b) spectre expérimental, c) simulation en géométrie non plane.

On peut faire les remarques suivantes :

- Pour la géométrie plane, les vibrations de basse fréquence (entre 0 et 400 cm^{-1}) n'apparaissent pas dans le spectre simulé.
- Pour la géométrie non plane, il apparaît quelques raies dans le spectre, mais ils ne correspondent pas aux raies du spectre expérimental. (Attention : pour arriver à des résultats comparable avec le spectre expérimental, on a réduit la valeur de la fréquence la plus basse de 80 cm^{-1} à 15 cm^{-1}).
- Les deux simulations montrent une contribution importante aux deux fréquences 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , observées expérimentalement.

Des simulations similaires ont été faites dans le cas des molécules chaudes ($T = 200\text{ K}$). Elles sont comparées au spectre expérimental (Figure 4-19).

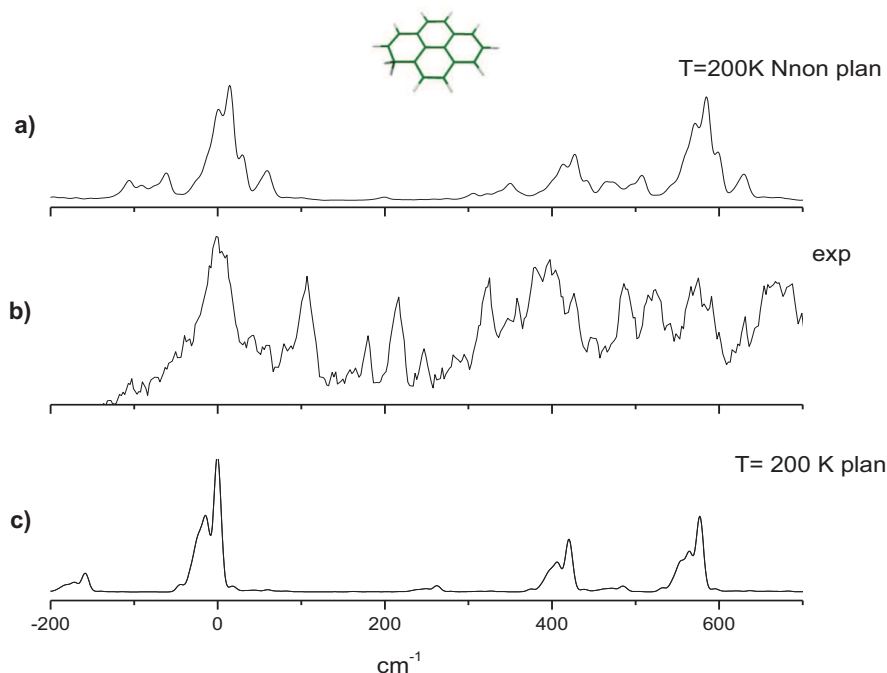


Figure 4-19: Spectre vibrationnel du pyrène protoné à 200 K, a) simulation : géométrie plane b) spectre expérimental c) simulation : géométrie non plane.

Il apparaît cette fois des composantes à basses fréquences dans les spectres simulés et cela pour les deux géométries. Toutefois leurs fréquences sont différentes de celles observées expérimentalement.

Il s'avère donc que les calculs CC2 effectués avec les deux bases d'orbitales SVP et aug-cc-pVDZ ne sont pas capables de confirmer la géométrie du pyrène protoné dans le premier état excité. Une analyse plus poussée, soit avec d'autres bases soit avec d'autres méthodes de calcul (DFT/TD-DFT par exemple) semble nécessaire pour confirmer la géométrie.

4.3.5 Transfert de charge

Les calculs montrent que la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est une transition d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Les configurations des orbitales correspondantes (Figure 4-20) montrent un transfert de charge vers la partie protonée de la molécule lors de l'excitation. Ce transfert de charge doit être à l'origine du décalage vers le rouge dans le spectre d'absorption.

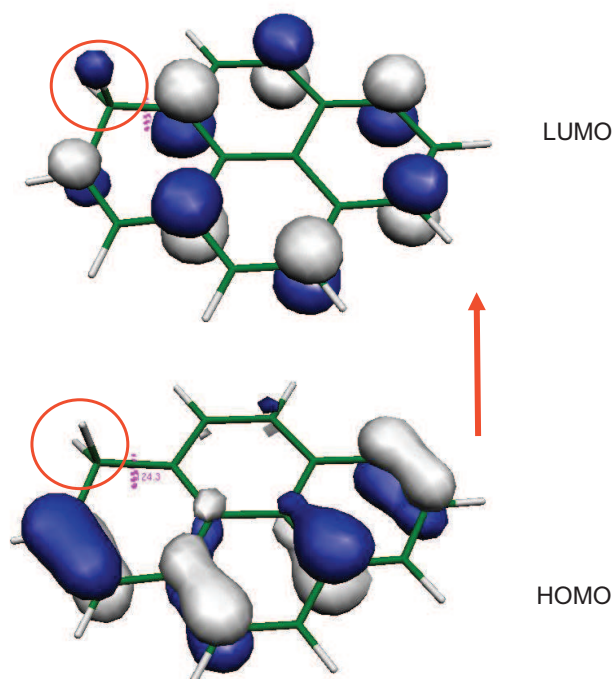


Figure 4-20: Deux orbitales HOMO, LUMO du pyrène protoné, un léger transfert de charge est induit pour la transition HOMO-LUMO.

Notons que le décalage du spectre du pyrène protoné par rapport à celui du pyrène neutre est relativement faible (120 nm vers le rouge), cela correspond à un faible transfert de charge lors de la transition.

4.4 Bibliographie du chapitre IV

- [1] J. M. Hancock and S. A. Jenekhe, "Unusual Protonation-Induced Continuous Tunability of Optical Properties and Electroluminescence of a π -Conjugated Heterocyclic Oligomer," *Society*, pp. 6864-6867, 2008.
- [2] S. Kappaun et al., "The Effect of Protonation on the Optical Properties of Conjugated Fluorene-Pyridine Copolymers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, no. 20, pp. 2122-2134, Oct. 2008.
- [3] D.-J. Liaw et al., "A novel, conjugated polymer containing fluorene, pyridine and unsymmetric carbazole moieties: Synthesis, protonation and electrochemical properties," *Dyes and Pigments*, vol. 82, no. 2, pp. 109-117, Aug. 2009.
- [4] O. Dopfer, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, and S. Fornarini, "Protonation Sites of Isolated Fluorobenzene Revealed by IR Spectroscopy in the Fingerprint Range," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 35, pp. 7881-7887, Aug. 2005.
- [5] N. Solcà and O. Dopfer, "Separate Spectroscopic Detection of Carbenium and Fluoronium Isomers of Protonated Fluorobenzene," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 13, pp. 1537-1540, 2003.
- [6] S. Leutwyler, U. Even, and J. Jortner, "Resonant two photon ionization of fluorene rare gas van der Waals complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 12, AIP, p. 5769, 1983.
- [7] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, and E. Marceca, "Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene," *Chemical Physics*, vol. 393, no. 1, pp. 25-31, Nov. 2011.
- [8] Western, C. M. *A Program for Simulating Rotational Structure*, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [9] H. S. Im, V. H. Grassian, and E. R. Bernstein, "Supersonic jet studies of fluorene clustered with water, ammonia, and piperidine," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 1, pp. 222-227, Jan. 1990.
- [10] S. Chakraborty et al., "Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Jul. 2009.
- [11] J. W. Hager and S. C. Wallace, "Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules," *Analytical Chemistry*, vol. 60, no. 1, pp. 5-10, Jan. 1988.
- [12] I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, and J. P. Maier, "Electronic Absorption Spectra of Protonated Anthracenes and Phenanthrenes, and Their Neutrals in Neon Matrices," *The Astrophysical Journal*, vol. 728, no. 2, p. 131, Feb. 2011.

- [13] I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, and J. P. Maier, "Electronic Transitions of Protonated Benzene and Fulvene, and of C₆H₇ Isomers in Neon Matrices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 42, pp. 14979-14985, Oct. 2010.
- [14] M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvet, and O. Dopfer, "Computational study on the photophysics of protonated benzene.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 20, pp. 5865-73, May 2009.
- [15] T. Ebata, "REMPI-TOFMS and LIF Spectroscopy of Jet-Cooled Fullerene," Seoul National University, 1988.
- [16] T. Ebata, "Study on the Structure and Vibrational Dynamics of Functional Molecules and Molecular Clusters by Double Resonance Vibrational Spectroscopy," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 82, no. 2, pp. 127-151, 2009.
- [17] E. A. Mangle and M. R. Topp, "Excited-state dynamics of jet-cooled pyrene and some molecular complexes," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 5, pp. 802-807, Feb. 1986.
- [18] I. Garkusha, J. Fulara, P. J. Sarre, and J. P. Maier, "Electronic Absorption Spectra of Protonated Pyrene and Coronene in Neon Matrices," *The Journal of Physical Chemistry A*, p. null-null, Aug. 2011.

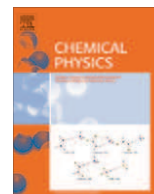
4.5 Publications concernant chapitre IV

4.5.1 Article 1

Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene.

4.5.1.1 Informations Supplémentaires de l'article 1

Electronic Supplementary Information for "Electronic excited state of protonated aromatic molecules: protonated fluorene."



Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene

Ivan Alata^{a,c}, Michel Broquier^{a,b}, Claude Dedonder^{a,b}, Christophe Jouvét^{a,b,*}, Ernesto Marceca^d

^a CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris Sud / LUMAT FR 2764) Bât. 106, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France

^b Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO, UMR8624 CNRS) Bât. 210, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France

^c Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria

^d INQUIMAE-FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, 3^{er} piso, Pab. II, 1428 Buenos Aires, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 September 2011

In final form 9 November 2011

Available online 20 November 2011

Keywords:

Protonated PAHs

Photo-fragmentation spectrum

Excited state ab initio calculations

ABSTRACT

The photo-fragmentation spectrum of protonated fluorene has been recorded in the visible spectral region, evidencing an absorption that appears largely red shifted in comparison to that of the neutral molecule fluorene. The spectrum shows two different vibrational progressions, separated by 0.19 eV. As in the case of protonated linear polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), comparison of the measured spectra with ab initio calculations allows to associate the observed absorption shift with the charge transfer character of the excited state. The spectra can be properly simulated by geometry optimization of the ground and excited states, followed by Franck Condon analysis. The two vibrational bands progressions observed are assigned, with relatively good confidence, to the existence of two different conformers.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The excited states of protonated aromatic molecules, in particular those of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been extensively studied in the condensed phase [1–7]. However, the optical properties of protonated aromatic molecules isolated in the gas phase have been less studied experimentally, because of difficulties encountered in producing sufficient amount of these reactive species [8–10]. From another point of view, recent developments in quantum calculation methods have improved the description of the excited states of such species [11–15] and comparison of these calculations with gas phase spectroscopic data is now possible.

The photophysics of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons became attractive since it was suggested that these ions might be present in the interstellar medium [14,16,17] being potential carriers for the diffuse interstellar bands (DIBs) that appear in astronomical observations.

We have recently studied the electronic spectra of linear protonated PAHs for which the S_1 – S_0 transitions are all in the visible region and they do not show a monotonic red shift as a function of the molecular size, in contrast to their neutral analogues [18]. This behavior was interpreted using the results of ab initio calculations as due to the charge transfer character found in the excited states of PAHs, especially those with an even number of aromatic rings.

Previous work was focussed in protonated PAHs composed by different number of condensed six-membered rings. In the present paper, we will investigate the behavior of protonated fluorene, a PAH analogue having a five-membered ring in the structure, with particular interest in the effect of this moiety on the protonation site and on the charge transfer character of the excited state.

Protonation of fluorene has been used to change the optical properties of conjugated polymers [19]. This allows the design and development of new organic emitter and sensor materials tailored toward particular needs. The effect of protonation on the monomer might be useful to understand the optical properties of larger systems.

Finally, many efforts have been done recently to characterize the stability of the different conformers of protonated molecules through their infrared vibrational spectroscopy [20–24]. We will show in the present paper that the recent progress achieved by ab initio methods to describe an excited state is such that the electronic spectroscopy nowadays represents a quite accurate alternative to assign conformers, as long as the excited states are not too short lived, i.e. some vibrational analysis can be performed.

2. Methodology

2.1. Experimental details

Protonated fluorene is produced in a pulsed high voltage electrical discharge source coupled to a pulsed nozzle (General valve) of 300 μm in diameter. The discharge is produced between two electrodes positioned 3 mm downstream from the nozzle. The gas mixture consists of 50% of Helium and 50% of H_2 seeded with fluorene

* Corresponding author at: CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris Sud / LUMAT FR 2764) Bât. 106, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France.

E-mail address: christophe.jouvet@u-psud.fr (C. Jouvét).

URL: <http://www.aec.org.sy/> (I. Alata).

vapor, obtained by heating the solid at about 120 °C. The protonated species are obtained only in presence of H₂. The typical backing pressure in the source is about 4 bars, while under operation the pressure in the source chamber is 1×10^{-5} mbar. The expanding molecular beam containing the ions passes through a 1 mm diameter skimmer located 10 cm downstream from the nozzle orifice, and the collimated ion beam passes into a second differentially pumped chamber ($p = 2 \times 10^{-6}$ mbar).

The ions produced in the source are extracted with pulsed voltages (2 kV) into a reflectron time of flight mass spectrometer, perpendicularly to the molecular beam axis. A reasonably good mass resolution ($m/\Delta m > 400$) is achieved at the entrance of the reflectron mirror, after the ions have flown a distance of 157 cm along the field-free flight tube. At this point, the protonated species are well separated from the corresponding radical cations ($\Delta m/Z = 1$ between them), which are also formed in the discharge.

Photo-fragmentation spectra of the protonated species are recorded by monitoring the intensity of neutral fragments originated during the interaction with a tuneable laser, as a function of its wavelength. This process is carried out inside a field-free 2 cm long interaction region, located in front of the reflectron plates (see the [Electronic Supplementary Information](#) for a scheme of the experimental set-up). The fragmentation process is done using a 10 Hz, nanosecond OPO laser (Euroscan) pumped with the third harmonic (355 nm) of a Nd³⁺:YAG laser (Quintel YG981C). The OPO laser delivers a tuneable wavelength range from 413 to 670 nm with an output power in the range of 1–15 mJ. The laser is mildly focused to intersect the ion bunch in a volume of typically 1 mm³. In these conditions the power dependence of the signal evidenced a small saturation, but lower laser energies proved being insufficient to attain the intensity demanded by the experiment.

The detection of neutral fragments is carried out on a MCP detector located directly behind the reflector mirror. The signal from the MCP detector is sent to the digitizing storage oscilloscope interfaced to a PC.

Photo-fragmentation of mass selected ions is not the only source of neutrals arriving at the detector. Neutral fragments may also be generated by collisions with the residual gas during the time of flight. To discriminate the neutral fragments produced by collisions from those produced by laser absorption, the parent ions are post-accelerated to a final energy of 5 kV immediately before they enter the interaction region. In this way, the kinetic energy of the neutral fragments produced by laser absorption will be 5 kV, while the fragments produced by collisions in the flight tube will be sensibly slower (2 kV), and hence it becomes easy to differentiate both signals. The interaction region is short enough to assume that the number of neutrals produced by collisions in this region can be neglected.

The signal to noise ratio of the experiment is low and therefore it is necessary to average many scans in order to get a spectrum like that presented in Fig. 1.

2.2. Calculations

Ab initio calculations have been performed with the TURBOMOLE program package [25], making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals [26]. The equilibrium geometry of the ground electronic state (S_0) has been determined at the MP2 (Møller–Plesset second order perturbation theory) level. Excitation energies and equilibrium geometry of the lowest excited singlet state (S_1) have been determined using a second-order approximate coupled-cluster calculation (RI-CC2). The CC2 method was chosen because it gives reasonable results for medium size closed shell molecules for a moderate computational time [27]. Besides it allows excited state geometry optimization more easily than the

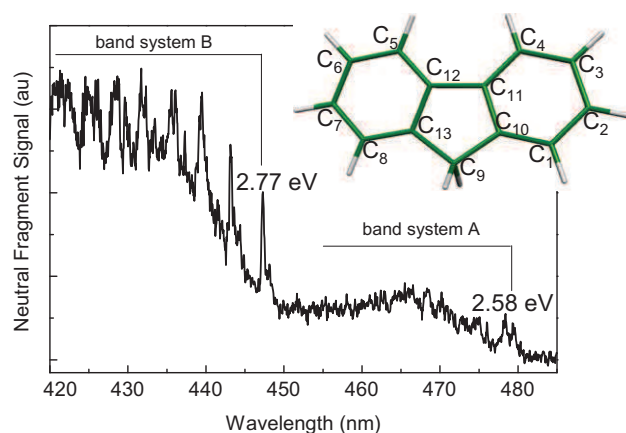


Fig. 1. Photo-fragmentation spectrum of protonated fluorene. The numbering of the carbon atoms is represented on the neutral fluorene molecule in the inset.

CASPT2 method. Calculations were performed with the SVP basis set (7s4p1d for carbon and 4s1p for hydrogen), which is quite small but gives reasonably good results for this type of systems [18]. Some complementary calculations have been performed with the aug-cc-pVDZ basis set [28]. The isomers are noted FC_nH⁺, depending on the carbon atom where the proton is attached to, the numbering of the carbon atoms being shown in the insert of Fig. 1.

For the two most stable isomers, a complete vibrational analysis has been performed after the excited-state optimization, the vibrational frequencies were calculated in both the ground and the excited states, and a Franck–Condon analysis was performed using the Pgpopher software, a program for simulating and fitting rotational, vibrational and electronic spectra [29].

3. Results

3.1. Experimental

The experimental spectrum is presented in Fig. 1: the laser has been scanned to the red and no other bands were detected. Clearly, the spectrum shows two vibrational progressions: a band system A, starting at 479.8 nm (2.58 eV), and a more intense band system B, starting at 447.6 nm (2.77 eV). The vibrational progression found in system B appears well structured, whereas the progression in system A hardly gets out of the experimental noise, although it can be noted a clear onset with a doublet band. The vibronic spectrum is superimposed on a broad background signal, the existence of which will be discussed in the next section.

Using a simple thermodynamic calculation involving tabulated values for the ionization potential [30] and proton affinity [31] of fluorene, it was possible to estimate a value of 2.93 eV for the dissociation threshold of protonated fluorene in fluorene^{•+} + H⁺ (assuming this dissociation channel is major as for other protonated polycyclic aromatic molecules [32,33]), which is above the position of the observed first vibronic bands, meaning that the recorded photo-fragmentation spectrum results from a resonance enhanced multi-photon process. This is also evidenced by the marked dependence of the signal on the laser power, as mentioned before in the experimental section, changing from being mildly saturated to a total absence of signal for low laser powers.

As for linear protonated PAHs, the electronic absorption is strongly red shifted as compared to the absorption of neutral fluorene (296 nm, 4.18 eV) [34,35] the magnitude of the shift being quite similar to the one observed in the case of Naphthalene [18].

The band systems A and B found for protonated fluorene may correspond either to excitations to different electronic states or

to the presence of different isomers. We will make use of *ab initio* calculations and comparison between recorded and simulated spectra to identify which of the two hypotheses gives the best agreement.

3.2. *Ab initio* calculations

The results of the *ab initio* calculations, in particular the ground state relative stabilities and transition energies, are presented in Table 1 for different isomers of protonated fluorene. The ground state energies of the different isomers are given relative to the most stable FC_2H^+ isomer. There are two isomers with similar ground state energies, FC_2H^+ and FC_4H^+ , while the other isomers have much higher ground state energies, in agreement with previous calculations [36] of proton affinities of fluorene in the ground state. The stability of isomers FC_2H^+ and FC_4H^+ can be understood in terms of *para* and *ortho* conjugation effect across the planar biphenyl framework relative to carbon C_{11} (and C_{12}). Isomers FC_2H^+ and FC_4H^+ have the highest calculated $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ transition energies, which are close to the observed band origins. A rough trend is observed when considering the stability and the $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ transition energies of the isomers, the less stable isomers having the lowest transition energies. This has also been observed in the case of linear PAHs [18] and might be a quite general behavior, the origin of which must be investigated in more detail.

The optimized geometry of the FC_2H^+ , FC_2H^+ , FC_3H^+ and FC_4H^+ isomers in both the ground and the excited states maintains the plane of the carbon atoms as a symmetry plane, while the FC_{10}H^+ and FC_{11}H^+ isomers have a very distorted geometry with a large geometry change between the ground and excited state. The ground and excited state geometries of the two most stable isomers, FC_2H^+ and FC_4H^+ , are given in the [Electronic Supplementary Information](#).

Since ground state and transition energies of isomers FC_2H^+ and FC_4H^+ are very close, complementary calculations have been performed with the aug-cc-pVDZ basis set, to see if there is a strong basis set dependence for the ordering of the transitions and the energy gap. Table 2 shows that the ground state energy difference between the two isomers stays the same, and the transition energies get lower with the size of the basis set. In spite of that, the ordering of the transitions does not change, and the energy gap between the two transitions remains close to the experimental gap between the two band systems ($2.77\text{--}2.58 = 0.19\text{ eV}$).

In addition, the successive isomerization barriers between isomers FC_2H^+ and FC_3H^+ and between FC_3H^+ and FC_4H^+ have been estimated at the B3-LYP/SVP level of theory. These barriers are about 1 eV, roughly 3 times higher than in protonated benzene [37] (the potential energy profile is presented in the [Electronic Supplementary Information](#)).

4. Discussion

In all the spectra recorded with our set-up, the structured vibrational progressions are superimposed on a continuous background with a comparable intensity. We ascribe this effect to the presence of protonated molecules formed under very different cooling conditions, the colder ions being responsible for the vibrational band structure while the hot ones contribute to the background. The wide spread in the internal energy of protonated molecules produced by the electric discharge in a supersonic expansion has to be explored further to characterize the ions sampled in the experiment (a qualitative model is presented in the [Electronic Supplementary Information](#)).

From the calculations, there are two possibilities for the assignment of the observed two band systems A and B: either they correspond to transitions of two different isomers of protonated fluorene or to two different excited states of a single isomer.

We may first assume that two isomers are responsible for the observed spectrum. A first argument used to identify the isomers in the ion source is based on their calculated ground state energy, which should not be too high as compared to the most stable isomer. According to this criterion, FC_2H^+ and FC_4H^+ isomers are then expected to be observed in the experiment since their ground state energies only differ in 0.095 eV, for the other isomers the difference is larger than 0.3 eV. This is in line with previous studies on protonated molecules [18], where only the lowest energy isomers have been observed. The second argument takes into account the calculated adiabatic transition energies, which should be close to the experimental origins of the band systems, when the difference in the zero point energy (δZPE) between S_0 and S_1 is taken into account. The transition for the most stable FC_2H^+ isomer is calculated at 2.76 eV, which almost coincides with the band origin of system B, the most intense progression, observed at 2.77 eV. There is also a very good agreement in the case of the FC_4H^+ isomer, for which the calculated transition energy is 2.59 eV and the origin of band system A is observed at 2.58 eV. On the other hand, the values of the transition energies calculated for the isomers FC_1H^+ , FC_3H^+ and FC_{11}H^+ are much lower than the experimental band origins and therefore we consider that these isomers do not contribute to the observed spectrum. Although the transition energy of the FC_{10}H^+ isomer is closer to the first experimental band origin, its presence is unlikely because its ground state energy is 0.31 eV higher than that of the most stable FC_2H^+ isomer.

The ground state relative energies and the transitions energies have also been calculated with the aug-cc-pVDZ basis set for the FC_2H^+ and FC_4H^+ isomers to test the relative stability of the isomers and the ordering of the excited state transition energies. As shown in Table 2, the FC_2H^+ isomer remains the most stable species and the ground state energy difference between FC_4H^+ and FC_2H^+ changes only 0.002 eV. The transitions energies of these two isomers are lower with this larger basis set, but the FC_4H^+ transition remains to the red of the FC_2H^+ transition, and the gap between them (0.2 eV) stays close to the experimental value.

The other hypothesis is to assign the two band systems to two different excited states, i.e. S_1 and S_2 , of the most stable isomer. This possibility was explored by performing the S_1 and S_2 excited state optimizations. Table 3 summarizes the calculated adiabatic transition energies, 2.76 eV for S_1 and 3.26 eV for S_2 when the states S_1 and S_2 are optimized independently and when corrections for the difference in the zero point energies are applied. In addition, the $\text{S}_1\text{--}\text{S}_2$ energy gap, which is 0.3 eV for the vertical transition, becomes even larger (0.50 eV) when the excited states are optimized, far more than the observed gap (0.19 eV).

The previous criteria are linked to the energetic of the system. We can also use the change in geometry between the ground and the excited states to further test if our assignment is reasonable. This means that the simulated spectra, obtained via the Franck–Condon (FC) factors calculated using the ground and excited state frequencies, should resemble the experimental traces, either if different isomers are present or if different excited states are involved.

Fig. 2a shows the simulated spectra obtained for the $\text{S}_1\text{--}\text{S}_0$ transition of the FC_2H^+ isomer by convolution of the stick spectrum with a Gaussian profile of 10 cm^{-1} width, at temperatures of 0 and 300 K compared with the most intense observed progression, band system B. The agreement between the experimental data and the theoretical calculation is quite good, and this strongly supports the assignment of band system B to the most stable FC_2H^+ isomer in the first excited state.

On the other hand, a poorer agreement is found when the experimental band system B is compared with the simulated spectrum obtained for the $\text{S}_2 \leftarrow \text{S}_0$ transition of the FC_2H^+ isomer (see Fig. 2b). Among the differences are: (i) band intensities decrease

Table 1

Ab initio calculations for the different isomers of protonated fluorene (see the insert of Fig. 1 for the numbering of the carbon atoms). The ground state energies are calculated at the MP2 level and referenced to the most stable FC_2H^+ isomer. Vertical $S_1 \leftarrow S_0$ and $S_2 \leftarrow S_0$ transition energies as well as adiabatic $S_1 \leftarrow S_0$ transition energies are calculated at the CC2 level with the SVP basis set. The values in parenthesis are the oscillator strengths of the transitions. The difference between the zero point energies of the ground and the excited states is used to correct the calculated transition energy, in order to compare the calculated value with the experimental measurements.

	Ground state relative energy(eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ vertical transition(eV)	$S_2 \leftarrow S_0$ vertical transition(eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatic transition(eV)	Zero point energy difference δZPE (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatic transition corrected for δZPE (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatic transition corrected for δZPE (nm)
FC_2H^+	0.00	3.20	3.50	2.91 (.029)	−0.156	2.76	449.2
FC_4H^+	0.09	2.91	3.08	2.74 (.046)	−0.155	2.59	478.7
FC_{10}H^+	0.31	2.91	3.20	2.65 (.196)	−0.157	2.49	497.9
FC_3H^+	0.40	2.46	2.76	2.22 (.158)	−0.101	2.12	584.8
FC_1H^+	0.49	2.33	2.59	2.07 (.059)	−0.103	1.97	629.4
FC_{11}H^+	0.83	2.81	3.09	2.10 (.001)	−0.093	2.01	616.8

Table 2

Comparison of the ground and first excited state energies for the isomers FC_2H^+ and FC_4H^+ of protonated fluorene using two different basis sets. The energies are given in eV.

	SVP basis set				Aug-cc-pVDZ basis set			
	Ground state	$S_1 \leftarrow S_0$ Vertical	$S_1 \leftarrow S_0$ Adiabatic	Difference in transition energy	Ground state	$S_1 \leftarrow S_0$ Vertical	$S_1 \leftarrow S_0$ Adiabatic	Difference in transition energy
FC_2H^+	0	3.08	2.91	0.18	0	3.12	2.84	0.20
FC_4H^+	0.095	2.91	2.73		0.093	2.82	2.64	

Table 3

Excited state transition energies for the FC_2H^+ isomer. The values in bold italic have been corrected for the zero point energy difference. All values are given in eV.

	S_0	S_1	S_2	$S_1 \leftarrow S_0$ Adiabatic transition	$S_2 \leftarrow S_0$ Adiabatic transition	$S_2 \leftarrow S_1$ Vertical energy gap	$S_2 \leftarrow S_1$ Adiabatic energy gap
S_0 optimized geometry	0	3.20	3.50			0.30	
S_1 optimized geometry	0.27	2.64	34.0	2.91 2.76			0.47 0.50
S_2 optimized geometry	0.13	3.08	3.25		3.38 3.26		

with the energy only in the simulated spectrum, and (ii) a sequence of hot bands (-20 cm^{-1}) appears more markedly in the simulated spectrum when the temperature is increased. These bands correspond to the lowest out of plane vibrations of 76 and 113 cm^{-1} in S_0 , and 57 and 91 cm^{-1} in S_2 , for which the Franck Condon factors are greater in the $S_2 \leftarrow S_0$ transition than in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition because the geometry change is smaller between S_0 and S_2 than between S_0 and S_1 . On the whole, the agreement between the observed progression and the simulated spectra is more satisfactory if band system B is assigned to the S_1 state rather than to the S_2 state of the FC_2H^+ isomer.

The simulated spectrum for the FC_4H^+ isomer has also been calculated, The main difference with the FC_2H^+ isomer being the width of the bands which are broadened by hot bands. Since band system A is weakly observed and hardly resolved, the comparison between the simulated spectra for the FC_2H^+ and FC_4H^+ isomers is not very demonstrative, although the first doublet, where the first band is a hot band, seems to be best reproduced by the FC_4H^+ simulated spectrum (see figure SI-4 in the Electronic Supplementary Information).

Thus, the Franck Condon simulations do not contradict the assignment of the stronger band system B to the FC_2H^+ isomer and the weaker band system A to the FC_4H^+ isomer, its intensity being weaker because of the 0.09 eV higher ground state energy, but the energy arguments are more convincing than the Franck Condon simulations for band system A.

It could also be questioned whether band system A could correspond to hot bands. However, if we try to simulate the FC_2H^+ spectrum with a temperature high enough to have hot bands populated 1500 cm^{-1} below the origin, then the region of the 0–0 transition is much more congested than what is observed.

The vibrational assignment of the bands in system B can be deduced from the calculated spectra for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of the FC_2H^+ isomer and is presented in Table 4. The 2 most actives modes are shown in Fig. 3. They correspond to in plane symmetric deformations very similar to the modes that have been observed for protonated naphthalene and tetracene [18]. Out of plane modes are only weakly active, like mode 66 and mode 63, and are responsible of the hot bands appearing as shoulders on the red side of the main bands. Mode 43 at 205 cm^{-1} is also quite similar to the mode observed in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of the neutral molecule (208 cm^{-1}) [34] but is more active in the protonated species, which implies the occurrence of a stronger deformation upon excitation (the calculated ground and excited state frequencies are listed in the Electronic Supplementary Information).

The role of the charge transfer nature of the first excited state has been highlighted previously for protonated linear PAHs [18]. The same is true in the case of protonated fluorene, as shown in Fig. 4, where the HOMO and LUMO orbitals of the FC_2H^+ isomer are depicted for comparison. It is observed that the $S_1 \leftarrow S_0$ transition mainly corresponds to a HOMO–LUMO excitation with an electron transfer from the non protonated benzene ring to the protonated one. This charge transfer is probably responsible for the large deformation occurring in the molecule upon excitation, which is more important in the protonated species than in the neutral molecule. The localization of the electron on the non protonated part of the molecule has been explained in the case of the protonated benzene dimer [38] in terms of the larger ionization potential of the protonated benzene moiety with respect to that of the neutral homologue, resulting from the presence of a positive charge in one of the rings. As a consequence, the HOMO is more stabilized in the protonated moiety and the first electronic

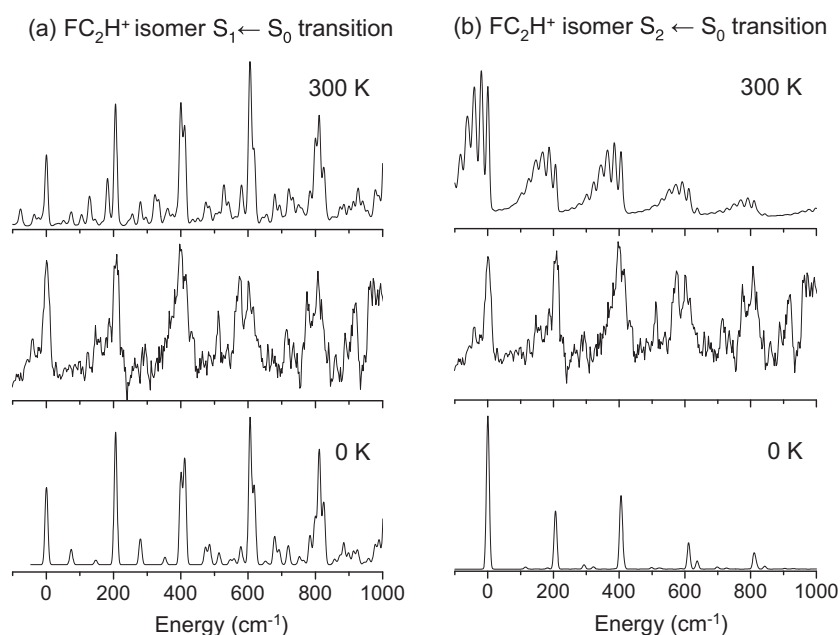


Fig. 2. Franck Condon simulation of the vibronic spectrum. (a) Comparison of the experimental band system B (middle trace, background subtracted) with the simulated spectrum corresponding to the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of the FC_2H^+ isomer at 0 K (lower trace) and 300 K (upper trace). (b) Comparison between the experimental band system B (middle trace, background subtracted) and the simulated spectrum corresponding to the $S_2 \leftarrow S_0$ transition of the FC_2H^+ isomer at 0 K (lower trace) and 300 K (upper trace).

Table 4

Assignment of the vibrational bands in band system B.

Experimental frequency (cm^{-1})	Calculated frequency (cm^{-1})	Assignment
–39	–30	63_1^1
0	0	0_0^0
209	206	43_0^1
397	$399 + 411$	$42_0^1 + 43_0^2$
511	485	$66_0^2 43_0^2$
574	577	39_0^1
602	$606 + 616 + 619$	$43_0^1 42_0^1 + 43_0^3 + 38_0^1$
775	$783 + 799$	$39_0^1 43_0^1 + 42_0^2$
807	$810 + 822$	$43_0^2 42_0^1 + 43_0^3$
990	$977 + 1004 + 1016$	$39_0^1 42_0^1 + 43_0^1 42_0^2 + 43_0^3 42_0^1$

transition basically corresponds to a transition from the neutral part HOMO towards the protonated part LUMO. This also explains why the electronic transitions are red shifted as compared to those in the neutral homologues.

The Diffuse Interstellar Bands (DIBs) observed in the visible to the near infrared spectral range [39] provide a spectroscopic source of information about the molecules present in the interstellar medium. However, none of them could be assigned to molecular carriers so far, and it has been suggested that protonated PAHs could be possible carriers for the DIBs [16,17]. One of the consequences of the charge transfer character of the first excited state is that a relatively large geometry change is produced during the electronic excitation, resulting in an important vibrational activity and fairly low oscillator strengths. On the other hand, the DIBs spectra present no apparent regularity in the line spacing, which means that they cannot be originated in a molecular system with very active Franck Condon progressions. Thus, the first excited state of protonated fluorene is not likely to be responsible for any DIB (a comparison between the observed spectrum and the wavelengths of the DIBs [39] is presented in the [Electronic Supplementary Information](#)).

As for other PAHs, protonation leads to a strong red shift of the electronic absorption, which means that the proton affinity of the excited state is much larger than that of the ground state [8,9]. The proton affinity of fluorene in the ground state is 8.62 eV [31] and becomes 10.03 eV in the excited state (the energy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition in the neutral is 4.18 eV [34,35] and it is 2.77 eV for the protonated molecule; $\text{PA}^*(S_1) = 8.62 + (4.18 - 2.77) = 10.03$ eV for the most stable isomer). The effect of protonation on the optical properties of conjugated fluorene–pyridine copolymers [19] is to induce a large red shift of the fluorescence emission from 3.2 eV for non protonated polymers, to 2.6 eV for protonated polymers. In the calculations [19] done to understand this effect, the proton is located on the pyridine moiety since the proton affinity of pyridine, 9.64 eV [31], is higher than the proton affinity of fluorene in its ground state, but lower than the proton affinity of fluorene in its excited state. Besides, the protonation of the pyridine molecule does not induce a shift of the electronic absorption, and the proton affinity of the excited state of pyridine should be similar to the ground state proton affinity. Thus, it is energetically favorable to locate the proton on the fluorene ring in the excited state, which implies that an excited state proton transfer is quite probable. This effect has not been considered previously [19] due the lack of knowledge on the optical properties of protonated molecules and it might be interesting to test this hypothesis by performing time resolved experiments.

5. Conclusions

Protonation of fluorene leads to a strong red shift of the electronic transition as compared to the neutral molecule. Two vibrational band systems are observed and assigned by comparison with ab initio calculations to the first excited state transitions of two different isomers. The agreement between the calculations (at the level of theory and basis set used in this paper) and the experiment is extremely good for the transition energies, as it has already been observed for linear protonated PAHs. The large red shift is due to the strong charge transfer character of the

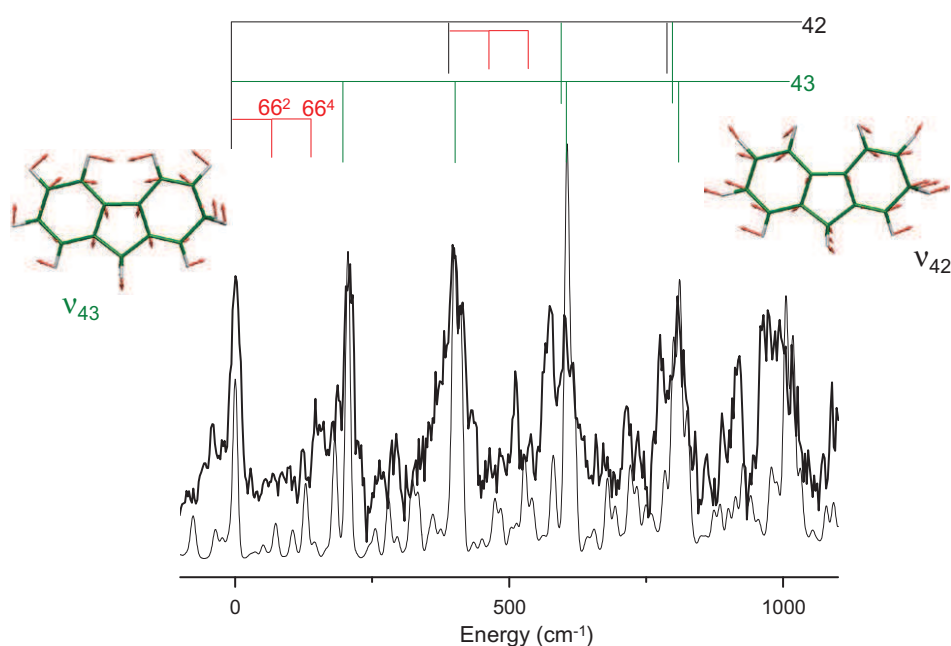


Fig. 3. Assignment of the vibrational transitions: the upper trace is the experimental spectrum and the lower trace is the calculated one; on the top is shown the assignment of the vibrational transitions and the active modes responsible for most of the vibrational progression are drawn in the insets.

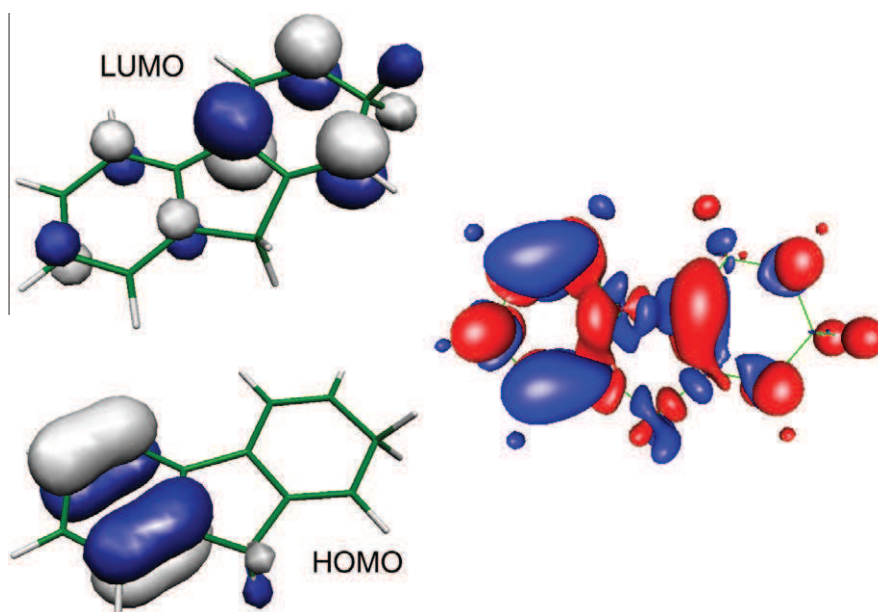


Fig. 4. Orbitals involved in the first excited state transition of protonated fluorene Left: Scheme of the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) involved in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition for the FC_2H^+ isomer. Right: Change in the charge density between the ground and the excited states. The contour in red corresponds to an increase of 0.02 q (more negative charge) and in blue the opposite case. Clearly, the electronic density is increasing on the protonated benzene ring upon excitation.

excited state as in other protonated PAHs. This shift of the electronic absorption implies a large increase of the excited state proton affinity, which can shade new perspectives on the excited state dynamics of protonated copolymers containing fluorene.

Acknowledgments

The authors thank Prof. O. Dopfer for helpful discussion. This work has been supported by the Université Paris-Sud 11, by the ANR research Grant (ANR2010BLANC040501), the PROCOPE

17832NK program and the RTRA “triangle de la physique”. I.A. thanks the Atomic Energy Commission of Syria for financial support. The calculations have been performed on the GMPCS cluster of LUMAT. E.M. has been supported by the CONICET/CNRS exchange program.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemphys.2011.11.013.

References

- [1] V. Gold, F.L. Tye, *J. Chem. Soc.* (1952) 2172.
- [2] C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3264.
- [3] G. Dallinga, E.L. Mackor, A.A.V. Stuart, *Mol. Phys.* 1 (1958) 123.
- [4] H.H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3 (1964) 776.
- [5] G.A. Olah, G.D. Mateescu, Y.K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1865.
- [6] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 1393.
- [7] I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, J.P. Maier, *Astrophys. J.* 728 (2011) 131.
- [8] B.S. Freiser, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 265.
- [9] B.S. Freiser, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3214.
- [10] B.S. Freiser, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3136.
- [11] P. Du, F. Salama, G.H. Loew, *Chem. Phys.* 173 (1993) 421.
- [12] I. Antol, M. Eckert-Maksic, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.-Theochem.* 664 (2003) 309.
- [13] A. Pathak, P.J. Sarre, *Astron. Soc. Lett.* 391 (2008) L10.
- [14] M. Hammonds, A. Pathak, P.J. Sarre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 4458.
- [15] M.F. Rode, A.L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvet, O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 5865.
- [16] V. Le Page, Y. Keheyian, V.M. Bierbaum, T.P. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8673.
- [17] T.P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyian, V.M. Bierbaum, *Nature* 391 (1998) 259.
- [18] I. Alata, C. Dedonder, M. Broquier, E. Marceca, C. Jouvet, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17483.
- [19] S. Kappaun, S. Horner, A.M. Kelterer, K. Waich, F. Grasse, M. Graf, L. Romaner, F. Niedermair, K. Müllen, A.C. Grimdale, R. Saf, E.J.W. List, E. Zojer, C. Slugovc, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 2122.
- [20] N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1537.
- [21] O. Dopfer, N. Solca, J. Lemaire, P. Maitre, M.E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 7881.
- [22] O. Dopfer, *J. Phys. Organic Chem.* 19 (2006) 540.
- [23] A.M. Ricks, G.E. Douberly, M.A. Duncan, *Astrophys. J.* 702 (2009) 301.
- [24] D. Zhao, J. Langer, J. Oomens, O. Dopfer, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 184307.
- [25] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165.
- [26] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997) 331.
- [27] M. Schreiber, M.R. Silva-Junior, S.P.A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 134110.
- [28] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [29] C.M. Western, PGOPHER, a Program For Simulating Rotational Structure University of Bristol, (<http://pgopher.chm.bris.ac.uk>).
- [30] X. Zhang, J.D. Pitts, R. Nadarajah, J.L. Knee, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 8239.
- [31] E.P. Hunter, S.G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998) 413.
- [32] H. Knorke, J. Langer, O. Dopfer, *Astrophys. J.* 706 (2009) L66.
- [33] U.J. Lorenz, N. Solca, J. Lemaire, P. Maitre, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 6714.
- [34] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5769.
- [35] H.S. Im, V.H. Grassian, E.R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 222.
- [36] Z.B. Maksic, D. Baric, B. Kovacevic, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 1011.
- [37] N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3628.
- [38] S. Chakraborty, R. Omidyan, I. Alata, I.B. Nielsen, C. Dedonder, M. Broquier, C. Jouvet, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11091.
- [39] L.M. Hobbs, D.G. York, T.P. Snow, T. Oka, J.A. Thorburn, M. Bishof, S.D. Friedman, B.J. McCall, B. Rachford, P. Sonnentrucker, D.E. Welty, *Astrophys. J.* 680 (2008) 1256.

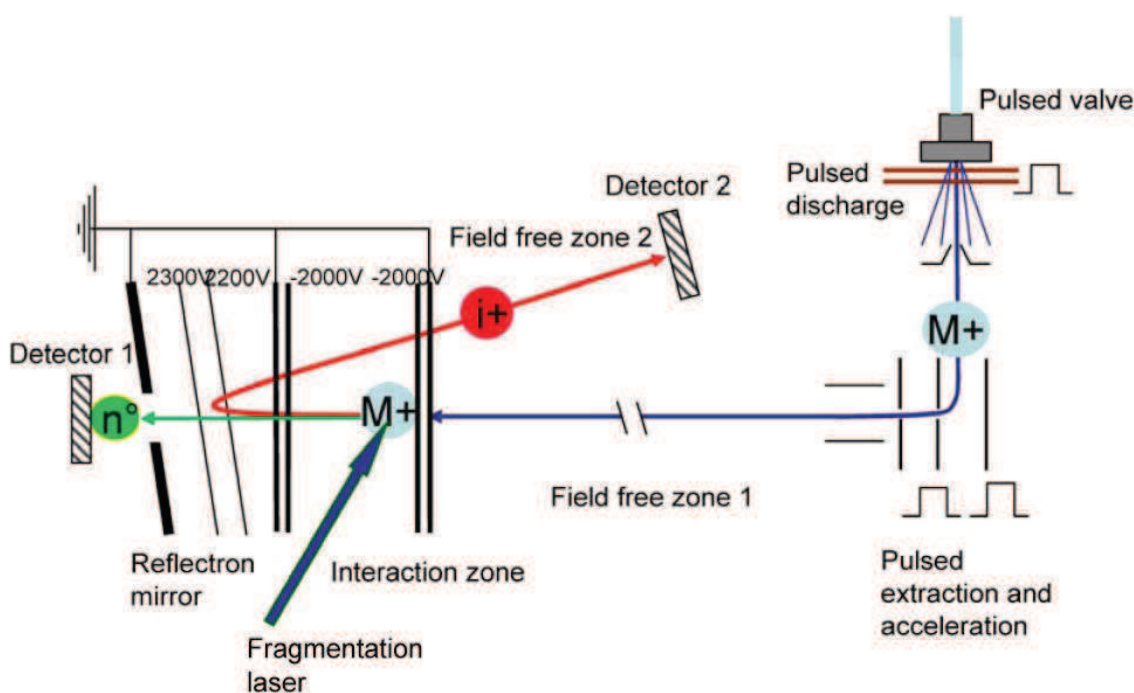
Electronic Supplementary Information for “Electronic excited state of protonated aromatic molecules: protonated fluorene.”

Ivan Alata, Michel Broquier, Claude Dedonder, Christophe Jouvét, Ernesto Marceca

Content:

1. Figure SI-1: Experimental set-up
2. Model for the characterization of the internal energy in the protonated molecules and figure SI-2: Distribution of the number of MH^+ ions as a function of their internal energy
3. Table SI-1: Optimized ground and excited state geometries for the two most stable isomers of protonated fluorene, FC_2H^+ and FC_4H^+ , and for neutral fluorene.
4. Figure SI-3: Potential energy profile for isomerization
5. Table SI-2: Ground and first excited state frequencies for the FC_2H^+ and FC_4H^+ isomers.
6. Figure SI-4: Comparison between the experimental band system A (middle panel) and the simulated spectra for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition at 300 K.
7. Figure SI-5: Comparison between the protonated fluorene photo-dissociation spectrum and wavelengths of the DIBS

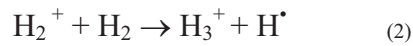
Figure SI-1: Scheme of the experimental set-up: the ions are formed in an electric discharge located just after the pulsed valve generating the supersonic expansion. The jet is skimmed; the parent ions are extracted and accelerated with pulsed voltages and enter a first field free region. They enter the interaction zone located just in front of the electrostatic reflector where they are photo-fragmented with the laser. The ions are selected by their arrival time in the interaction region. The interaction zone is held at a fixed potential so that the neutral fragments have a sufficient kinetic energy to be detected efficiently on detector 1 and differentiated from collision-induced fragments. The unfragmented parent ions as well as the fragment ions are reflected and may be detected after the second field free region on a second micro-channel plate (detector 2).



Model for the characterization of the internal energy in the protonated molecules

The structured photofragmentation spectra recorded with the set-up are always lying on a large background, which we assign to the formation of both hot and cold ions in the jet+discharge protonation process. We have used known simple equations and a number of reasonable assumptions to work out a semi-quantitative model of the protonation process that is compatible with the experimental observations and describes acceptably the behaviour of the discharge source.

We first assume that the protonated species MH^+ are formed by collisions between the M molecules seeded in the carrier gas and the H_3^+ ions produced in the discharge (1,2), according to the reactions:



In the model, we have estimated the collision rate between M molecules and H_3^+ ions using the classical Langevin capture rate formula (3), while the number-density profile along the propagation distance was obtained from the well known supersonic jet equations (4).

Reaction (3) is quite exothermic (~ 4 eV) because the strong proton affinity of M is not compensated by that of H_2 . Most of this energy remains in the MH^+ species and must be removed by collisions with the carrier gas. However, the rapid decrease in the number of collisions as a function of the propagation distance (X) from the nozzle causes that MH^+ ions formed at large values of X are quite hot.

At a given reduced distance from the source, X/D , where D is the nozzle diameter, the number of collisions of a recently formed protonated molecule MH^+ can be estimated by integrating along X/D the product of the number density of the carrier gas and the MH^+ -carrier collision frequency; the latter is also calculated using the Langevin capture rate formula.

Finally, the vibrational energy loss induced by collisions with the carrier gas is required to simulate the internal energy distribution of the ions as a function of the distance X/D . The average value per collision was taken from a study realized on toluene molecules (5) at room temperature, although the values have to be extrapolated to the conditions of the discharge source.

Under these approximations, the internal energy distribution can be obtained and is presented in figure SI-2 for two different X/D values of the discharge. The energy distribution is very different from a Boltzmann distribution, also shown in the figure for comparison. Ions produced very early in the expansion are found to be cold, while those produced at large X/D are poorly relaxed and remain very hot. The proportion of hot ions emitted by the source depends strongly on the exact properties of the discharge and the expansion, which are not so well controlled in the experiment. As seen in the figure, the amount of hot ions is far from a negligible value.

The model suggests that the best cooling is achieved when the reaction occurs very early in the expansion, i.e. if the discharge occurs at very low X/D, however the discharge becomes very unstable under these conditions. In the current experiment, the discharge was located at $X/D = 10$.

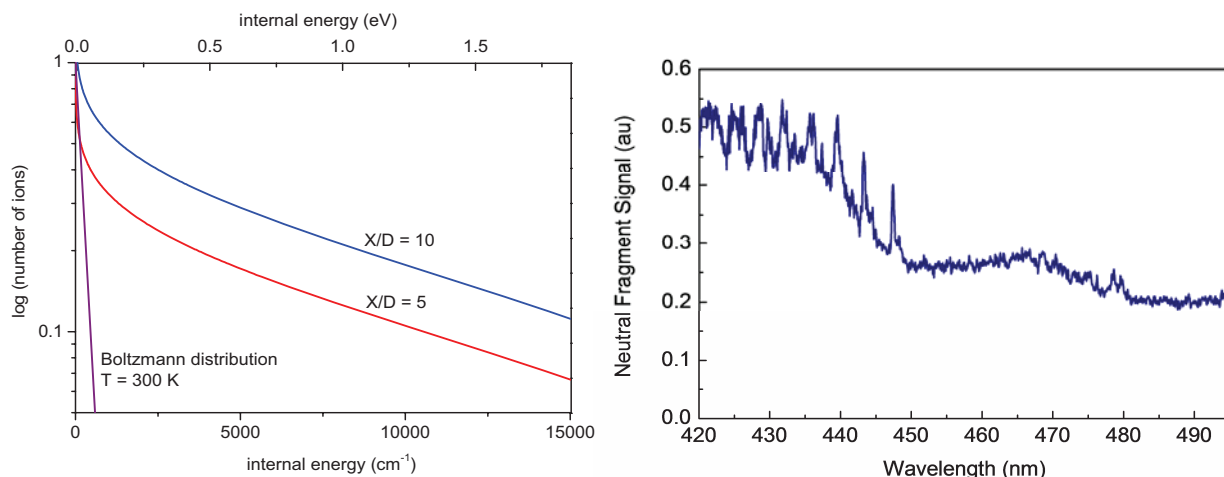
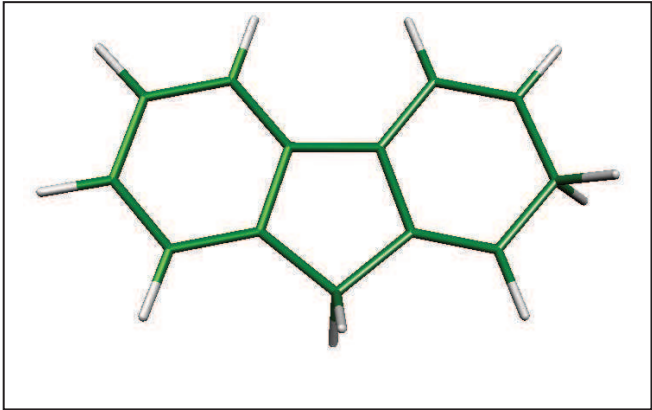
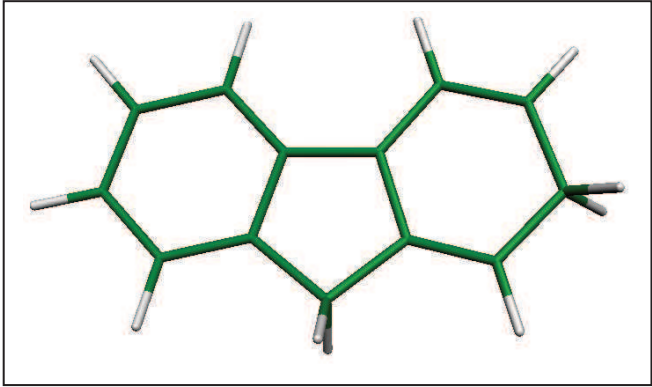
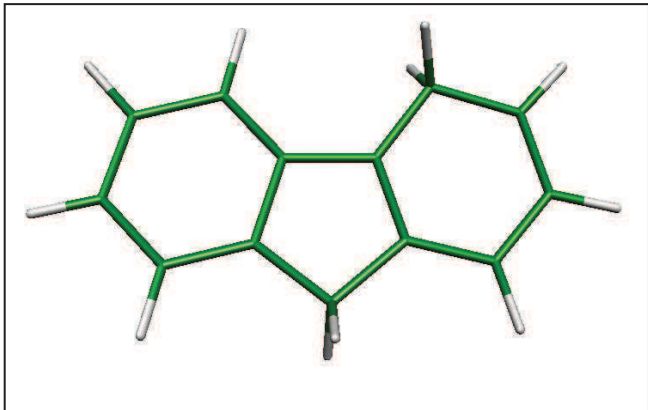
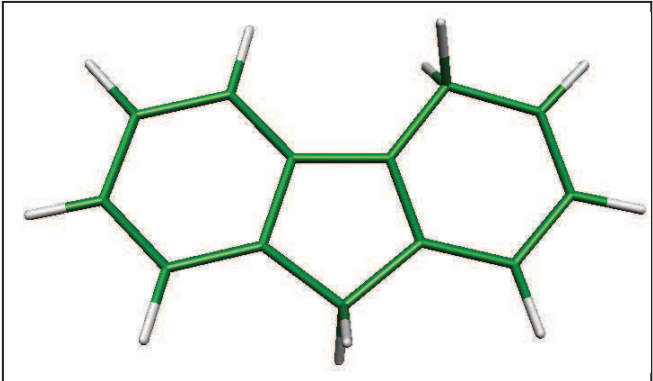
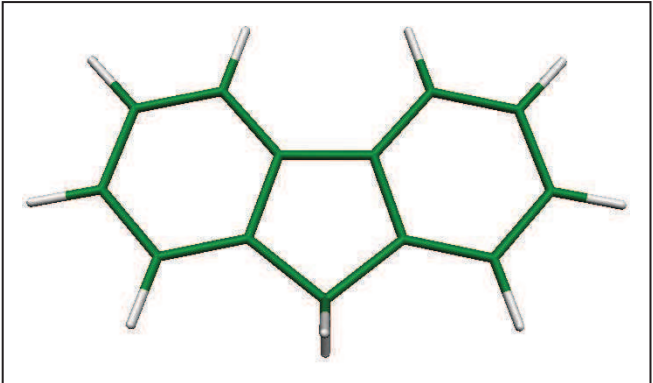


Figure SI-2: left) Distribution of the number of MH^+ ions as a function of their internal energy (in eV and cm^{-1}) according to our model, for two X/D positions of the electric discharge. A Boltzmann distribution at 300 K is plotted for comparison. right) raw data showing the structured spectra superimposed on an important background due to hot ions of different isomers, as can be deduced from the internal energy distribution.

Table SI-1: Optimized ground and excited state geometries for the two most stable isomers of protonated fluorene, FC_2H^+ and FC_4H^+ , and for neutral fluorene. The ground states are optimized with the RI-MP2 method and the SVP basis set, and the excited states are optimized with the RI-CC2 method and the same basis set, all calculations being done with the Turbomole program package.

FC ₂ H ⁺ protonated fluorene, S ₀				
C	-3.57924	0.02275	0.28750	
C	-3.11862	1.30841	-0.07444	
C	-1.76059	1.55431	-0.24774	
C	-0.86875	0.47764	-0.04938	
C	-1.33080	-0.81967	0.31559	
C	-2.69562	-1.04718	0.48486	
H	-4.65244	-0.13886	0.41621	
H	-3.84102	2.11440	-0.21852	
H	-1.40166	2.54756	-0.52757	
H	-3.07521	-2.03272	0.76454	
C	0.55663	0.43613	-0.15569	
C	1.00865	-0.89444	0.14288	
C	-0.17484	-1.77199	0.46102	
C	1.46202	1.48323	-0.49384	
C	2.80118	1.20097	-0.53222	
C	3.33139	-0.14759	-0.23556	
C	2.34300	-1.19263	0.10891	
H	-0.10724	-2.18782	1.48046	
H	-0.24803	-2.62131	-0.23902	
H	2.70482	-2.20102	0.33367	
H	3.94790	-0.49110	-1.09343	
H	3.52016	1.98452	-0.78863	
H	1.09354	2.48627	-0.71664	
H	4.08479	-0.06986	0.57706	
FC ₂ H ⁺ protonated fluorene, S ₁				
C	-3.67630	-0.01564	0.30493	
C	-3.21570	1.25201	-0.05228	
C	-1.79503	1.53223	-0.23884	
C	-0.86376	0.52234	-0.06101	
C	-1.32954	-0.76972	0.30299	
C	-2.72922	-1.04251	0.48600	
H	-4.74240	-0.20677	0.44003	
H	-3.92407	2.07285	-0.20125	
H	-1.49141	2.54655	-0.51875	
H	-3.04830	-2.05215	0.76617	
C	0.60467	0.48599	-0.17202	
C	1.02676	-0.84598	0.12938	
C	-0.17760	-1.71005	0.44615	

C	1.53770	1.50441	-0.50556	
C	2.87601	1.19246	-0.53657	
C	3.39696	-0.17753	-0.23362	
C	2.35554	-1.19571	0.10867	
H	-0.15007	-2.13955	1.46705	
H	-0.29003	-2.57105	-0.24197	
H	2.67701	-2.21760	0.34016	
H	4.00346	-0.53850	-1.09159	
H	3.60734	1.96633	-0.79171	
H	1.20673	2.52212	-0.73515	
H	4.14126	-0.11453	0.58877	
FC ₄ H ⁺ protonated fluorene, S ₀				
C	-3.59665	-0.04799	0.27848	
C	-3.09732	1.24055	0.06327	
C	-1.66810	1.50659	-0.08206	
C	-0.77239	0.45892	-0.00436	
C	-1.28017	-0.85647	0.21484	
C	-2.68567	-1.11258	0.35684	
H	-4.66973	-0.21887	0.38367	
H	-3.78642	2.08901	-0.00107	
H	-1.33690	2.53689	-0.25002	
H	-3.03463	-2.13715	0.52512	
C	0.69706	0.38289	-0.10531	
C	1.07070	-0.93687	0.04783	
C	-0.13982	-1.81804	0.25988	
C	1.66457	1.49363	-0.33027	
C	3.07774	0.99832	-0.36978	
C	3.41702	-0.33156	-0.21277	
C	2.43800	-1.33767	-0.00061	
H	-0.11863	-2.35828	1.22692	
H	-0.25086	-2.59581	-0.52136	
H	2.72506	-2.38684	0.12179	
H	4.47225	-0.61558	-0.25385	
H	3.86699	1.74000	-0.53128	
H	1.43821	2.03538	-1.27425	
H	1.56970	2.27149	0.45832	
FC ₄ H ⁺ protonated fluorene, S ₁				
C	-3.59665	-0.04799	0.27848	
C	-3.09732	1.24055	0.06327	
C	-1.66810	1.50659	-0.08206	
C	-0.77239	0.45892	-0.00436	
C	-1.28017	-0.85647	0.21484	
C	-2.68567	-1.11258	0.35684	
H	-4.66973	-0.21887	0.38367	
H	-3.78642	2.08901	-0.00107	
H	-1.33690	2.53689	-0.25002	

H	-3.03463	-2.13715	0.52512	
C	0.69706	0.38289	-0.10531	
C	1.07070	-0.93687	0.04783	
C	-0.13982	-1.81804	0.25988	
C	1.66457	1.49363	-0.33027	
C	3.07774	0.99832	-0.36978	
C	3.41702	-0.33156	-0.21277	
C	2.43800	-1.33767	-0.00061	
H	-0.11863	-2.35828	1.22692	
H	-0.25086	-2.59581	-0.52136	
H	2.72506	-2.38684	0.12179	
H	4.47225	-0.61558	-0.25385	
H	3.86699	1.74000	-0.53128	
H	1.43821	2.03538	-1.27425	
H	1.56970	2.27149	0.45832	
Neutral fluorene, S ₀				
C	-3.46483	0.07322	0.02357	
C	-2.95898	1.38277	-0.03108	
C	-1.57905	1.61610	-0.05065	
C	-0.71081	0.51720	-0.01483	
C	-1.21912	-0.80002	0.03996	
C	-2.59669	-1.02721	0.05950	
H	-4.54580	-0.08735	0.03822	
H	-3.65203	2.22740	-0.05863	
H	-1.19011	2.63720	-0.09302	
H	-2.99591	-2.04469	0.10229	
C	0.75497	0.44994	-0.02323	
C	1.14112	-0.90833	0.02628	
C	-0.08193	-1.79419	0.06968	
C	1.71971	1.46473	-0.06979	
C	3.07262	1.10600	-0.06588	
C	3.45702	-0.24440	-0.01645	
C	2.49223	-1.26073	0.02994	
H	1.42545	2.51715	-0.10882	
H	3.83975	1.88364	-0.10164	
H	4.51884	-0.50329	-0.01405	
H	2.79705	-2.31052	0.06845	
H	-0.10503	-2.41308	0.98317	
H	-0.11847	-2.48156	-0.79300	
Neutral fluorene S ₁				
C	-3.46006	0.08073	0.02302	
C	-2.94809	1.40240	-0.03198	
C	-1.55444	1.64707	-0.05207	
C	-0.68936	0.51572	-0.01494	
C	-1.20950	-0.82371	0.04095	
C	-2.60293	-1.05037	0.06031	

H	-4.54381	-0.06636	0.03687
H	-3.64839	2.24160	-0.05905
H	-1.15376	2.66262	-0.09421
H	-3.01306	-2.06267	0.10252
C	0.73347	0.45044	-0.02313
C	1.12937	-0.93104	0.02737
C	-0.08334	-1.82516	0.07128
C	1.69804	1.49785	-0.07074
C	3.06357	1.12655	-0.06665
C	3.45295	-0.23649	-0.01697
C	2.49633	-1.28438	0.03075
H	1.39157	2.54584	-0.10875
H	3.83743	1.89810	-0.10220
H	4.51876	-0.48221	-0.01565
H	2.81248	-2.33000	0.06873
H	-0.10689	-2.45384	0.98398
H	-0.12035	-2.52268	-0.78947

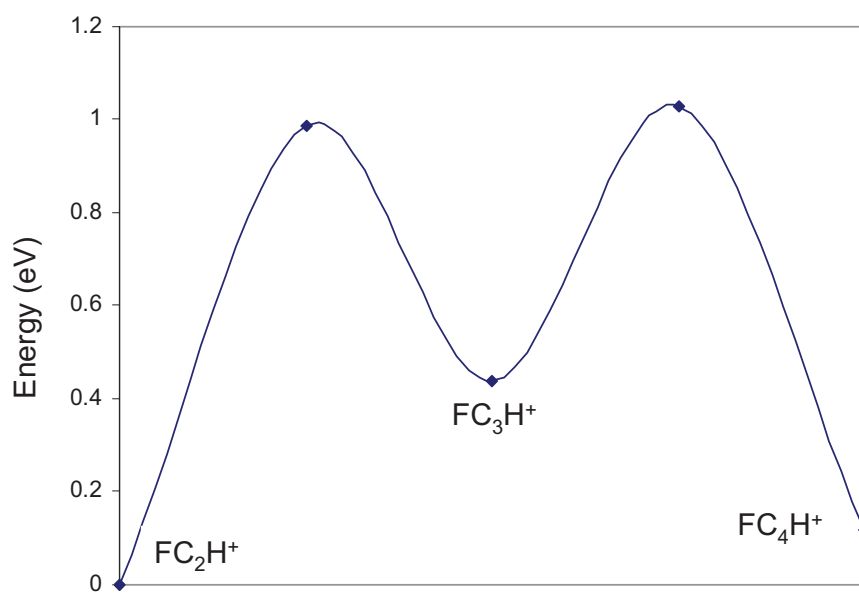


Figure SI-3: Potential energy profile for isomerization from FC_2H^+ to FC_3H^+ and FC_4H^+ calculated at the B3-LYP/SVP level.

Table SI-2: Ground and first excited state frequencies for the FC_2H^+ and FC_4H^+ isomers.

Symetry	Mode	FC ₂ H ⁺ isomer		FC ₄ H ⁺ isomer	
		S ₀ MP2 SVP	S ₁ CC2 SVP	S ₀ MP2 SVP	S ₁ CC2 SVP
a'	1	3269	3269	3276	3269
	2	3268	3245	3268	32449
	3	3259	3233	3258	3242
	4	3250	3232	3254	3232
	5	3247	3231	3248	3230
	6	3245	3215	3242	3225
	7	3239	3212	3235	3220
	8	3099	3045	3097	3048
	9	3036	3012	3041	2994
	10	1698	1663	1700	1651
	11	1686	1621	1677	1617
	12	1645	1582	1637	1593
	13	1616	1548	1610	1555
	14	1586	1540	1568	1505
	15	1539	1464	1548	1462
	16	1531	1436	1526	1437
	17	1478	1421	1483	1425
	18	1459	1402	1456	1411
	19	1433	1375	1446	1380
	20	1412	1364	1424	1365
	21	1378	1324	1352	1359
	22	1341	1321	1323	1327
	23	1323	1393	1312	1281
	24	1279	1251	1283	1248
	25	1242	1236	1238	1229
	26	1218	1193	1208	1182
	27	1193	1173	1196	1176
	28	1179	1162	1185	1144
	29	1173	1146	1156	1114
	30	1140	1084	1140	1082
	31	1049	1041	1084	1069
	32	1046	1009	1046	1010
	33	1014	990	1017	987
	34	937	894	968	946
	35	848	830	854	830
	36	802	796	810	794
	37	747	718	736	712
	38	630	620	630	606
	39	610	578	611	557
	40	535	513	538	480
	41	499	484	492	473
	42	421	399	418	380
	43	218	206	210	199
a''	44	3166	3100	3164	3105
	45	3073	3042	3085	3026
	46	1162	1161	1152	1151
	47	1151	1108	1138	1102

48	998	946	988	959
49	986	935	985	939
50	966	919	977	926
51	941	914	965	909
52	902	868	909	865
53	866	812	869	815
54	811	762	818	758
55	752	718	752	724
56	723	695	703	665
57	580	498	555	511
58	497	378	488	404
59	427	366	416	370
60	399	335	397	342
61	355	244	350	259
62	255	227	276	249
63	220	190	223	180
64	191	126	153	126
65	114	69	104	85
66	76	37	58	69

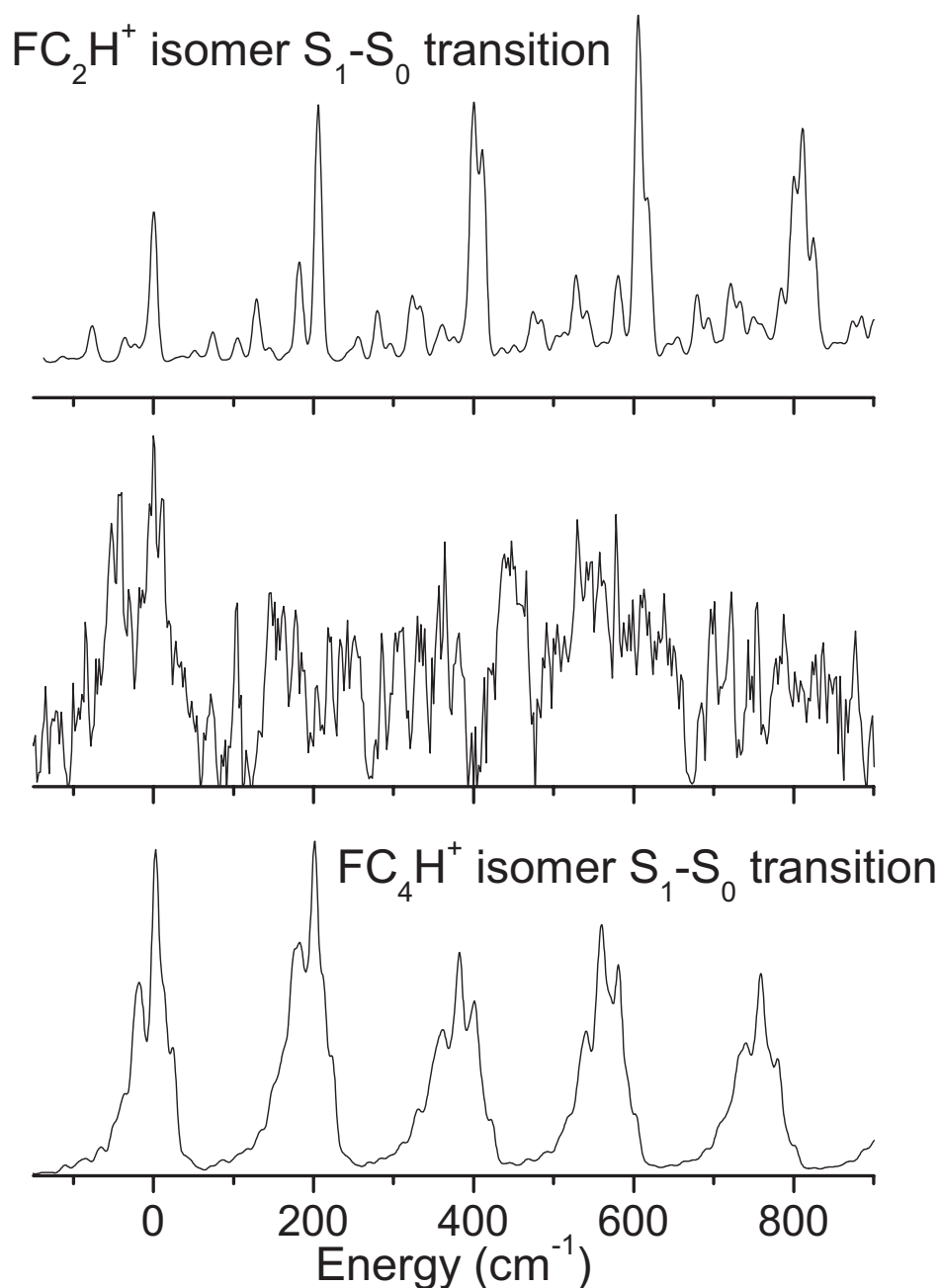


Figure SI-4: Comparison between the experimental band system A (middle panel) and the simulated spectra for the S₁←S₀ transition at 300 K. Upper panel: FC₂H⁺ isomer; lower panel: FC₄H⁺ isomer. The main difference between the FC₄H⁺ isomer and the FC₂H⁺ isomer is the width of the bands which are broader in the FC₄H⁺ isomer. The bands of the FC₄H⁺ isomer are broadened on the red side by hot bands due to the out of plane mode 65₁¹ at -19 cm⁻¹ and to the blue side by the 66₁¹ hot band at +11 cm⁻¹. The same hot bands are at -40 cm⁻¹ for the FC₂H⁺ isomer and have smaller Franck Condon factors. Band system A is weakly observed and hardly resolved, but the first doublet seems to be best reproduced by the FC₄H⁺ simulated spectrum.

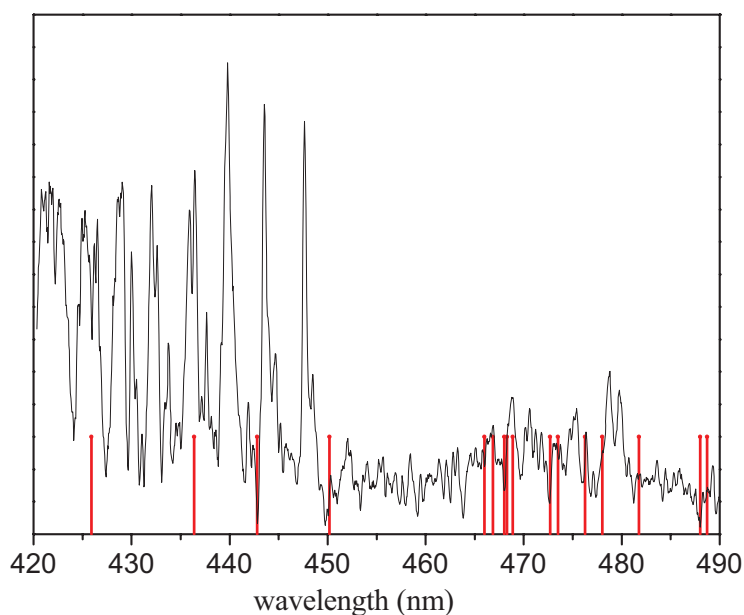


Figure SI-5: Comparison between the protonated fluorene photo-dissociation spectrum and the wavelengths of the DIBS tabulated by Hobbs et al.(6) There does not seem to be a good match with the main experimental bands.

References

- [1] N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3628.
- [2] T. Oka, *PNAS* 103 (2006) 12235.
- [3] G. Gioumouisis, D.P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 294.
- [4] D.R. Miller, in G. Scoles (Ed.), *Atomic and Molecular Beam Methods*. Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] B.M. Toselli, J.D. Brenner, M.L. Yerram, W.E. Chin, K D. King, J.R. Barker, *J. Chem. Phys.* 95, (1991) 176.
- [6] L. M. Hobbs, D. G. York, T. P. Snow, T. Oka, J. A. Thorburn, M. Bishof, S. D. Friedman, B. J. McCall, B. Rachford, P. Sonnentrucker, D. E. Welty, *Astrophys. J.* 680 (2008) 1256.

5 Chapitre V

Molécules non purement aromatiques

Sommaire :

5	Chapitre V	154
	Introduction :	155
	5.1 Benzaldéhyde protoné	156
	5.1.1 Historique	157
	5.1.2 L'isomère le plus stable en énergie	157
	5.1.3 Le spectre de photofragmentation	158
	5.1.4 Calculs <i>ab-initio</i> des états excités	158
	5.1.5 Calculs de l'énergie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzaldéhyde protoné	159
	5.1.6 La géométrie	160
	5.1.7 Analyse des vibrations	161
	5.1.8 La structure électronique du benzaldéhyde protoné et du benzaldéhyde neutre	162
	5.2 Le salicylaldéhyde protoné	163
	5.2.1 Les isomères et les conformères les plus stables en énergie du salicylaldéhyde protoné	164
	5.2.2 Le spectre de photofragmentation	165
	5.2.3 Calculs des spectres de vibration	167
	5.2.4 Structure électronique	168
	5.3 Aniline protoné	170
	5.3.1 Spectre d'absorption UV	171
	5.3.2 Calculs <i>ab-initio</i>	172
	5.3.3 Migration du proton dans le premier état excité	174
	5.3.3.1 Migration du proton de l'atome d'azote N_7 vers le carbone C_1	174
	5.3.3.2 Migration du proton de N_7 vers C_2	177
	5.4 Indole protoné	179
	5.5 naphthol-1 (α-naphthol)	180
	5.6 naphthol-2 (β-naphthol)	180
	5.7 1-Naphthalenecarboxaldéhyde protoné.	181
	5.8 Bibliographie du chapitre V	182
	5.9 Publications concernant chapitre V	184
	5.9.1 Article 1	184
	5.9.1.1 Infos Supplémentaires de l'article 1	184
	5.9.2 Article 2	184

Introduction :

Pour comprendre l'effet de la protonation sur une famille plus large de molécules, on a aussi étudié l'effet de la protonation sur des molécules non purement aromatiques. On a enregistré les spectres de photofragmentation pour les molécules protonées suivantes : benzaldéhyde, salicylaldéhyde, aniline, naphthol-1 et -2, indole et 1-naphthalenecarboxaldéhyde. On limitera notre analyse à seulement trois molécules : le benzaldéhyde, le salicylaldéhyde et l'Aniline (Figure 5-1), parce que dans le cadre de cette thèse, on n'a pas eu le temps nécessaire pour analyser tous les résultats (les calculs exigent un temps important). Pour les autres molécules, je présenterai seulement les spectres obtenus expérimentalement.

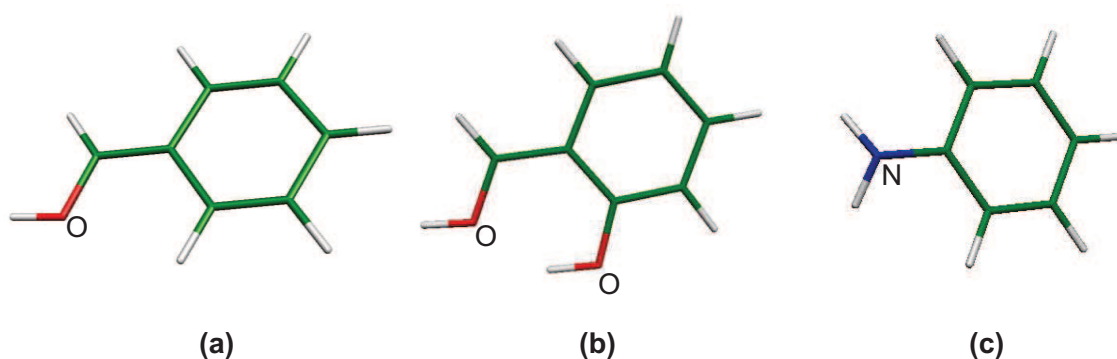


Figure 5-1: a) benzaldéhyde b) salicylaldéhyde ,c) aniline protonée.

5.1 Benzaldéhyde protoné

Dans la progression de cette thèse, le benzaldéhyde protoné a été la première molécule à avoir présenté un spectre de photofragmentation résolu vibrationnellement. La transition vibrationnelle 0-0 du benzaldéhyde protoné possède une largeur à mi-hauteur de 12 cm^{-1} (Figure 5-4), ce qui confirme que les ions sont froids (chapitre II). Par la suite, cette molécule a servie comme sonde pour estimer la température du faisceau ionique d'autres molécules. Le benzaldéhyde protoné ($\text{C}_7\text{H}_6\text{OH}^+$) a un poids moléculaire de 167.2 amu. La Figure 5-2 montre les deux isomères *cis* et *trans* les plus bas en énergie (dans les deux isomères le proton est attaché à l'atome d'oxygène). On peut passer de l'un à l'autre par une rotation de 180° de l'atome H_{15} autour de l'axe qui passe par les deux atomes C_7 et O_9 .

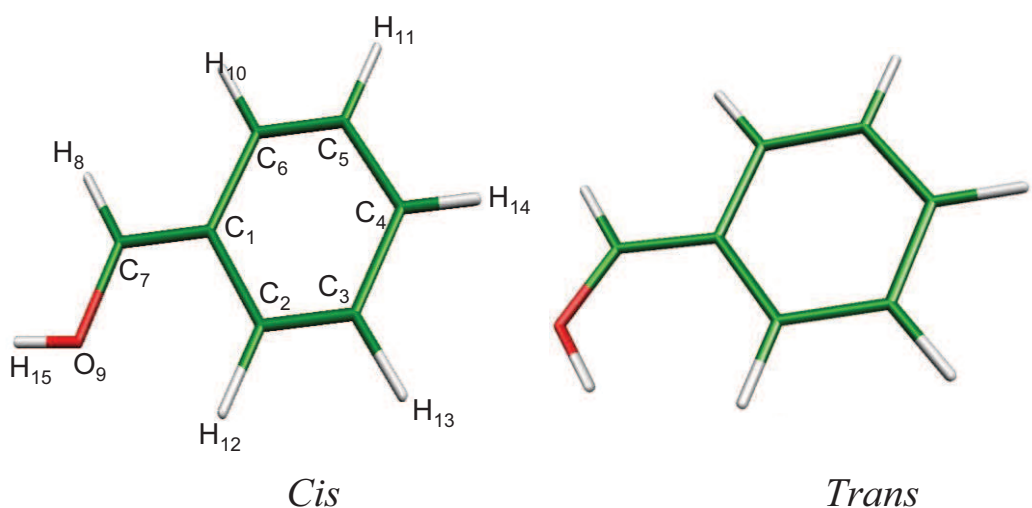


Figure 5-2: a) les deux isomères (*Cis*, *Trans*) du benzaldéhyde protoné, les plus bas en énergie.

5.1.1 Historique

Une étude de 1977 faite par Freiser *et al.* [1] a montré que le benzaldéhyde protoné possède deux larges bandes d'absorption électronique situées dans l'UV [1]. Le spectre obtenu ne montre aucune progression vibrationnelle même au seuil de ces deux transitions. La résolution spectrale n'était que de 10 nm, de plus il n'y avait aucune information sur la température des ions. On constate que leurs résultats n'étaient pas capables de déterminer si l'absence de structure vibrationnelle est due à la nature de la molécule, à la mauvaise résolution ou à la température élevée des ions. On sait aujourd'hui, après avoir enregistré le spectre (Figure 5-4), que la résolution spectrale n'était pas suffisante pour résoudre la structure vibrationnelle. Des expériences récentes (2006) ont permis d'enregistrer le spectre d'absorption dans l'infrarouge Chiavarino *et al.* [2]. L'analyse des fréquences de vibration montre seulement l'existence de l'isomère *Cis*, où le proton est attaché à l'atome d'oxygène (Figure 5-2 a).

Notre étude :

5.1.2 L'isomère le plus stable en énergie

Plusieurs sites de protonation du benzaldéhyde sont envisagés. Les minima énergétiques correspondant à une protonation sur les atomes de carbone du cycle aromatique, l'atome C₇, et l'atome d'oxygène O₉ (les isomères *cis* et *trans* sont montrés sur la Figure 5-2). On a calculé l'énergie de l'état fondamental de ces deux isomères, en optimisant la géométrie de chaque isomère au niveau (MP2, cc-pVDZ). Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure 5-3.

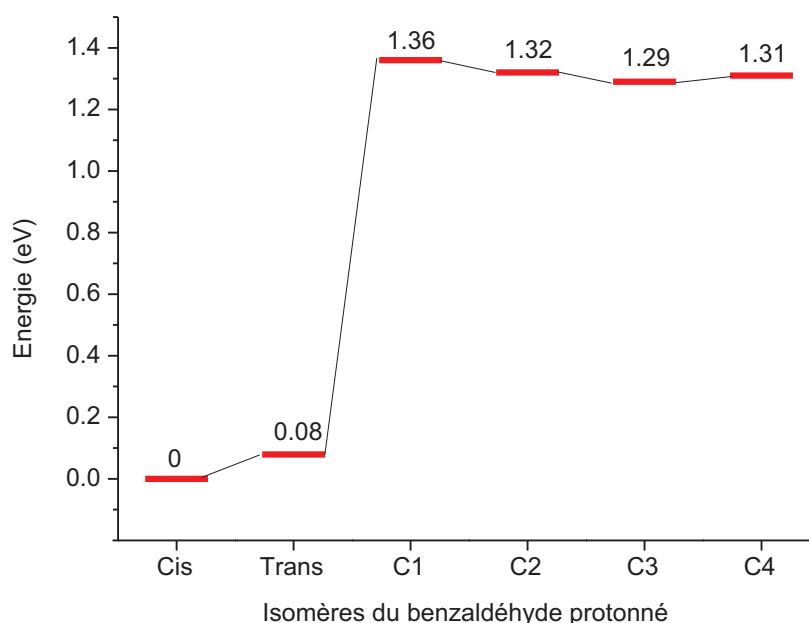


Figure 5-3: les énergies de différents isomères du benzaldéhyde protoné par rapport à l'isomère *Cis* le plus stable ($E = 0$).

L'isomère *Cis* est le plus stable alors que l'isomère *Trans* a une énergie de 0.08 eV au dessus de l'isomère *Cis*. Tous les autres isomères dans lesquels le proton est attaché à un atome du carbone sont situés beaucoup plus hauts en énergie ($\Delta E > 1.3$ eV), et ont donc moins de chance d'être formés dans le jet supersonique.

5.1.3 Le spectre de photofragmentation

Le spectre de photofragmentation du benzaldéhyde protoné dans la région spectrale de 435 à 385 nm est montré sur la Figure 5-4. Le seuil d'absorption se trouve à 426.1 nm (2.91 eV). Il est suivi par une progression vibrationnelle. On note que la structure vibrationnelle est bien résolue au voisinage du seuil d'absorption.

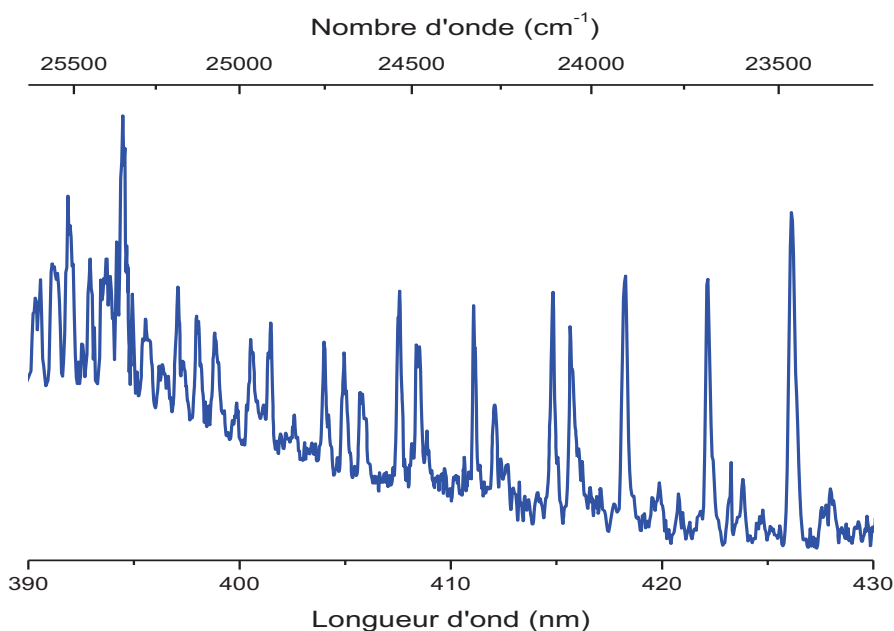


Figure 5-4: Spectre de photofragmentation du benzaldéhyde protoné, le seuil d'absorption est à 426.1 nm.

On remarque que la première transition électronique de benzaldéhyde protoné est décalée de 55 nm vers le rouge par rapport à celle du benzaldéhyde neutre (371 nm [3], [4]).

5.1.4 Calculs *ab-initio* des états excités

Pour les deux isomères *Cis* et *Trans*, on a calculé l'énergie des transitions adiabatique et verticale du premier état excité. Ces calculs sont effectués au niveau MP2/CC2 et avec deux bases différentes (cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1: Energies de l'état fondamental et énergies de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour l'isomères *Cis* et *Trans* du benzaldéhyde protoné calculées au niveau CC2 avec deux bases différents, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ.

Isomère	CC2/cc-pVDZ				CC2/aug-cc-pVDZ			
	Energie du l'état fondamental (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ verticale (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (nm)	Energie du l'état fondamental (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ verticale (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (nm)
<i>Cis</i>	0	3.58	3.19	389.11	0	3.50 (0.029)*	3.08	403.00
<i>Trans</i>	0.079	3.75	3.4	365.07	0.083	3.66 (0.031)*	3.28	378.43

* Oscillator strength (length gauge)

La valeur calculée (3.08 eV) de la transition adiabatique de l'isomère *Cis* (aug-cc-pVDZ) est plus proche de la valeur mesurée (2.91 eV) que celle de l'isomère *Trans* (3.28 eV). Il est probable que l'isomère *Trans* soit responsable de la congestion spectrale observée à haute énergie (Figure 5-4). Ces résultats théoriques nous ont encouragés à faire des calculs plus détaillés pour l'isomère *Cis*, prenant en compte la correction d'énergie de point Zéro entre l'état fondamental et l'état excité (ΔZPE).

5.1.5 Calculs de l'énergie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzaldéhyde protoné

Les résultats obtenus en utilisant 2 méthodes (CC2 et TD-DFT) avec plusieurs bases (cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et TZVP) sont résumés dans la Figure 5-5.

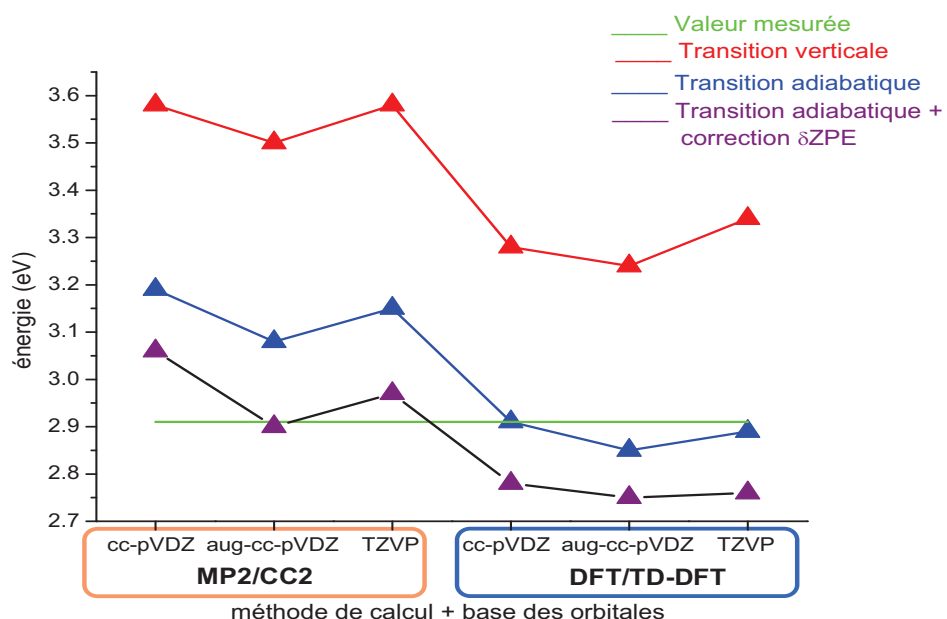


Figure 5-5: calculs *ab-initio* de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzaldéhyde protoné, les énergies sont obtenues par deux méthodes de calcul, MP2/CC2 et DFT/TD-DFT et différentes bases, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et TZVP.

Les résultats obtenus nous amènent aux conclusions suivantes:

- La méthode DFT/TD-DFT donne des valeurs d'énergie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ plus basses que celles obtenues par la méthode MP2/CC2. ceci est vrai quelles que soient les bases d'orbitales utilisées.
- L'optimisation de la géométrie conduit à la même réduction d'énergie (0.41 ± 0.03 eV) pour les deux méthodes et les différentes bases.
- Toutes les énergies des transitions adiabatiques corrigées par la ΔZPE sont très proches (2.91 ± 0.3 eV) et voisines de la valeur mesurée.
- La méthode MP2/CC2 avec la base d'orbitales aug-cc-pVDZ, donne une valeur de 2.90 eV (428.01 nm), qui est la plus proche de celle mesurée.
- En ce qui concerne la géométrie dans l'état excité, on trouve une différence majeure entre les deux méthodes; la méthode TD-DFT prévoit une géométrie plane de la molécule, alors que la méthode CC2 prédit une légère déformation du plan de la molécule.

5.1.6 La géométrie

Ces calculs nous fournissent aussi des informations sur les géométries du benzaldéhyde protoné et celle du benzaldéhyde neutre optimisés dans l'état fondamental et dans l'état excité avec les méthodes (MP2/CC2, cc-pVDZ). Ces résultats nous permettent de faire les comparaisons suivantes :

a) **Comparaison entre la géométrie du benzaldéhyde protoné et celle du benzaldéhyde neutre dans l'état fondamental :**

On trouve que dans l'état fondamental l'isomère *Cis* a une géométrie similaire à celle du benzaldéhyde neutre. La différence majeure est la diminution de la distance C_1-C_7 (1.49 Å) pour le benzaldéhyde neutre par rapport à la molécule protonée (1.41 Å). On notera aussi que la distance C_7-O est passée de 1.22 à 1.29 Å.

b) **Comparaison entre la géométrie du benzaldéhyde protoné dans l'état fondamental et dans l'état excité:**

On note un faible changement de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité de l'isomère *cis* du benzaldéhyde protoné. Les changements majeurs sont les suivants :

- un repliement du groupe C_7HOH .
- l'ouverture de l'angle $C_7C_1C_6$ (de 117° à 121°).
- une diminution de l'angle OC_7C_1 (de 121° à 115°).

- un allongement du cycle aromatique dû à l'augmentation des distances C2 – C3 et C5 – C6 (de 1.40 à 1.45 Å) et la diminution des angles C₂C₁C₆ et C₃C₄C₅ (de 121° à 117°).

Le relativement faible changement de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité explique que le facteur de Franck-Condon de la transition 0-0 est le plus élevé, en accord avec le spectre expérimental (Figure 5-4 correspondant à l'isomère *cis*).

5.1.7 Analyse des vibrations

Les fréquences de vibration sont calculées dans l'état fondamental et dans l'état excité de l'isomère *Cis* au niveau MP2/CC2 et DFT/TD-DFT, avec plusieurs bases (cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et TZVP). Les résultats obtenus avec la base TZVP sont présentés sur la Figure 5-6.

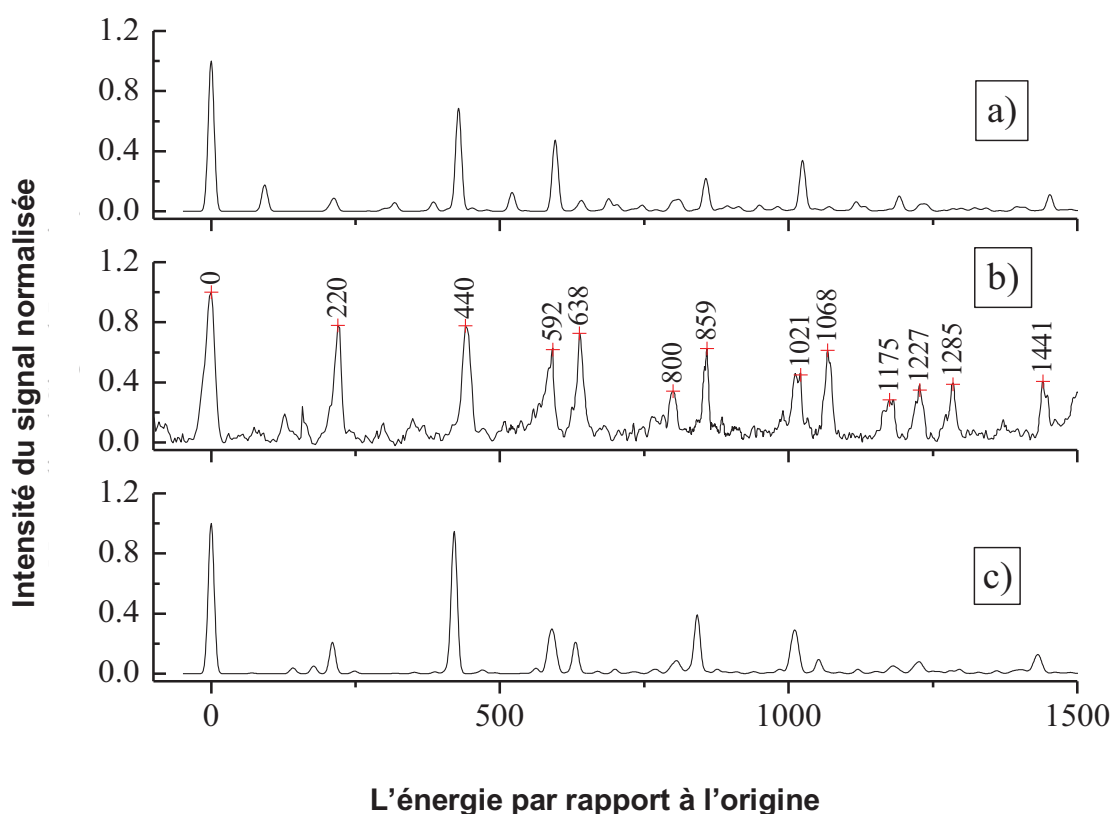


Figure 5-6: fréquences de vibration du benzaldéhyde protoné, a) fréquences calculées DFT/TD-DFT (base TZVP), b) fréquences observées expérimentalement, c) fréquences calculées MP2/CC2 (base TZVP).

La comparaison entre les spectres simulés et le spectre expérimental (Figure 5-6 b) montre que le spectre calculé avec la méthode MP2/CC2 (Figure 5-6 c) est en meilleur accord avec l'expérience que celui calculé en DFT/TD-DFT (Figure 5-6 a).

Le mode le plus actif a une fréquence de 421 cm⁻¹, il apparaît pour des transitions à un et deux quantas, et en combinaison avec d'autres modes. Ce mode est associé à la déformation de la

molécule, correspondant à l'ouverture des angles $C_2C_1C_6$ et $C_3C_4C_5$ et au repliement du groupe $CHOH$ qui sont les coordonnées qui varient le plus quand on excite la molécule.

5.1.8 La structure électronique du benzaldéhyde protoné et du benzaldéhyde neutre

La première transition électronique du benzaldéhyde protoné est une transitions vers une configuration $\pi\pi^*$. L'énergie de cette transition est réduite de 0.44 eV pour le benzaldéhyde protoné par rapport à la transition $\pi\pi^*$ du benzaldéhyde neutre. Notons que les orbitales électroniques π et π^* du benzaldéhyde protoné et neutre (Figure 5-7) sont assez semblables. On note cependant que l'orbitale π^* de la molécule protonée est plus localisée sur la partie COH que l'orbitale π^* de la molécule neutre.

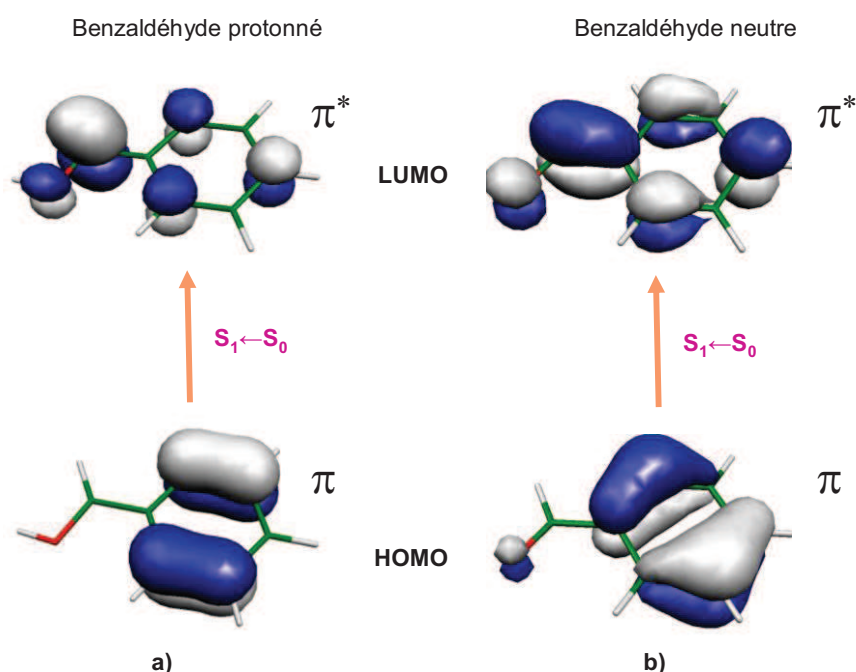


Figure 5-7: Transitions électroniques $S_1 \leftarrow S_0$ entre les orbitales π et π^* , a) benzaldéhyde protonné, b) benzaldéhyde neutre.

L'analyse de la charge dans l'état fondamental et dans le premier état excité (Figure 5-8) montre que l'excitation provoque un transfert de la charge ($-0.298 q$) depuis le cycle vers la partie COH . Le décalage vers le rouge dans le spectre d'absorption est vraisemblablement lié à ce transfert partiel de la charge.

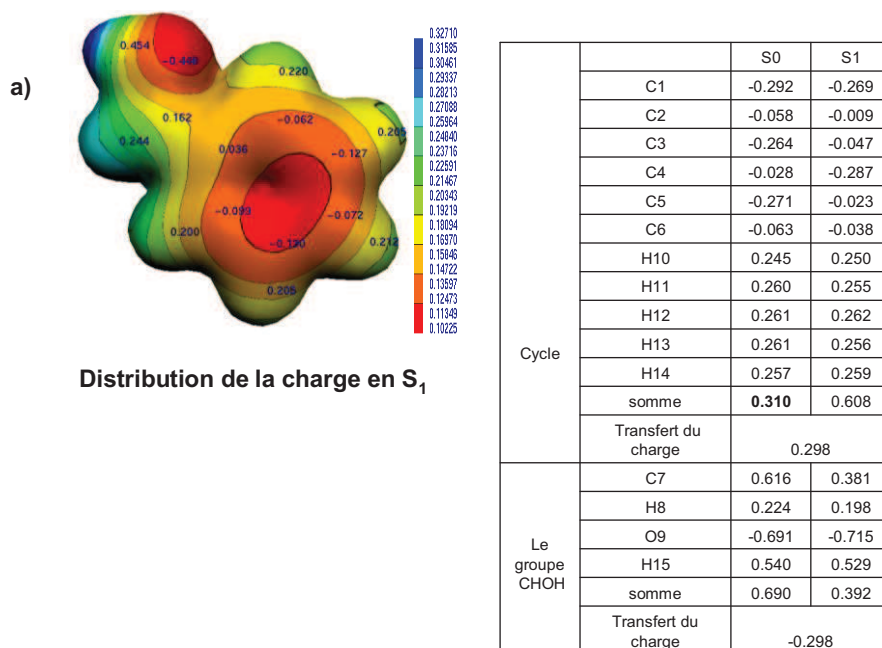


Figure 5-8: Distribution de charge du benzaldéhyde protoné ; a) dans le premier état excité, b) dans l'état fondamental.

5.2 Le salicylaldéhyde protoné

Le salicylaldéhyde protoné ($C_7H_6O_2-H^+$) de poids moléculaire 122.12 amu, est présenté sur la Figure 5-9.

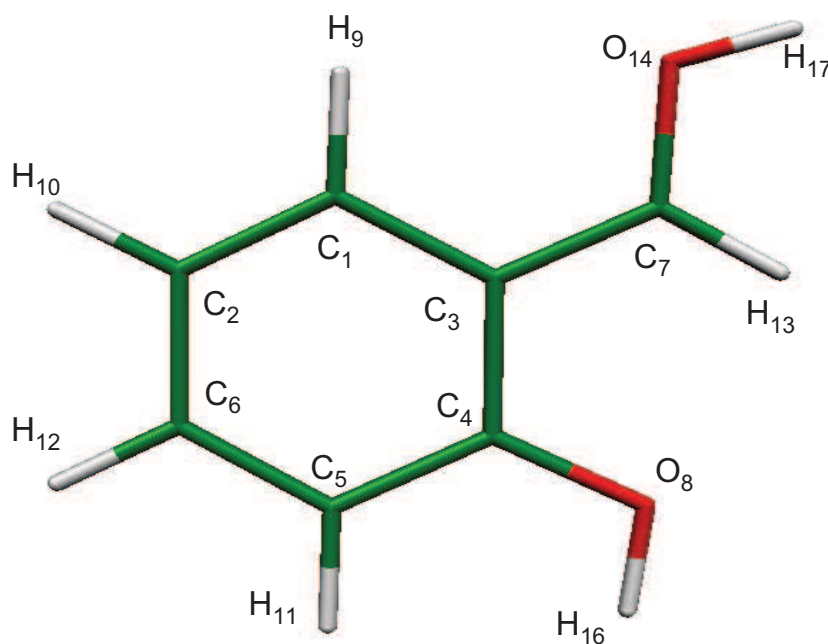


Figure 5-9: Salicylaldéhyde protoné (isomère *R-Cis-down*)

Le salicylaldéhyde neutre possède deux groupes fonctionnels ; un groupe aldéhyde (comme CHO dans le benzaldéhyde) et un groupe hydroxyle (comme OH dans le phénol). C'est aussi une molécule modèle pour étudier les liaisons d'hydrogène, car il possède une liaison d'hydrogène intermoléculaire, entre le groupe carbonyle et hydroxyle. Un transfert du proton intermoléculaire se produit entre ces groupes dans l'état excité, il a été largement étudié dans les états S_0 , S_1 et S_2 , par différentes méthodes expérimentales [23-28] et il a aussi fait l'objet de nombreux calculs *ab-initio* [29-31]. Dans le cas où on ajoute un proton au salicylaldéhyde il est intéressant de savoir à quel groupement ce proton pourrait s'attacher et quel effet produira la protonation de cette molécule. De plus comme nous allons le voir, cette molécule possède de nombreux isomères d'énergies voisines. Elle nous a servi de test pour voir si l'on peut utiliser la spectroscopie électronique pour caractériser les isomères au lieu de la spectroscopie infrarouge couramment utilisée dans ce genre d'étude.

5.2.1 Les isomères et les conformères les plus stables en énergie du salicylaldéhyde protoné

Il existe plusieurs isomères résultants de la protonation sur différents sites. On peut aussi obtenir plusieurs conformères par rotation du groupe aldéhyde autour de la liaison C_3-C_7 , suivant les diverses positions *cis*, *trans* du groupe hydroxyle (tous les détails sur les isomères et les conformères générés sont donnés dans l'article [5]).

Les différentes énergies pour les différents isomères et conformères dans l'état fondamental obtenues au niveau (MP2, aug-cc-pVDZ) sont montrées sur la Figure 5-10.

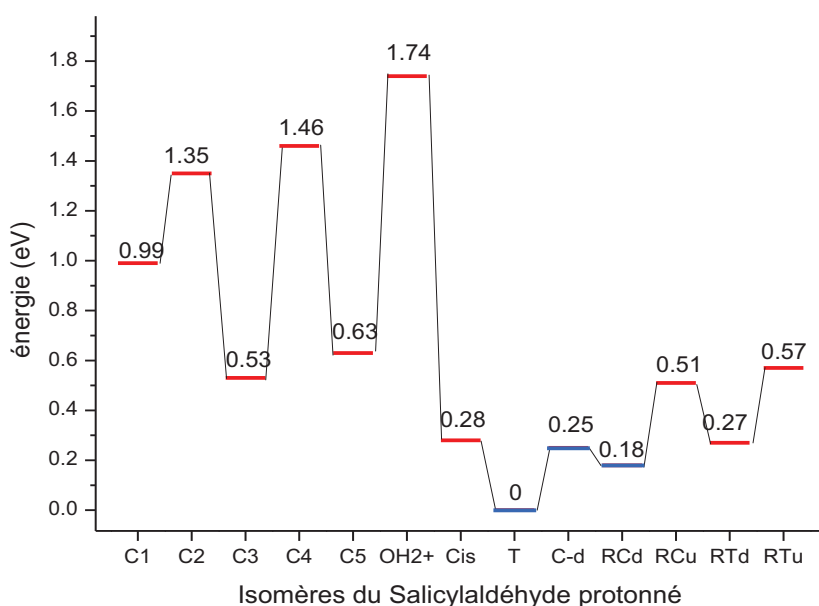


Figure 5-10 : différents isomères et conformères du salicylaldéhyde protoné. CC2/aug-cc-pVDZ

Les calculs (CC2, aug-cc-pVDZ) d'optimisation du premier état excité montrent que seulement trois isomères ne subissent pas de fort changement géométrique (rotation du groupement COH de 90°, pyramidalisation du cycle), ce sont les isomères *Cis-up*, *Trans-down* et *R-Cis-down* (Figure 5-11). Comme on l'a vu antérieurement dans le cas du benzène protoné [6] et du dimère du benzène protoné [7], un fort changement en géométrie dans l'état excité prive de raies vibrationnelles le spectre moléculaire d'absorption. Comme le spectre enregistré est résolu vibrationnellement (Figure 5-12), le spectre enregistré doit pouvoir être attribué à un des isomères *Cis-up*, *Trans-down* ou *R-Cis-down* (qui sont stables en S_1). Ces isomères sont présentés sur la Figure 5-11.

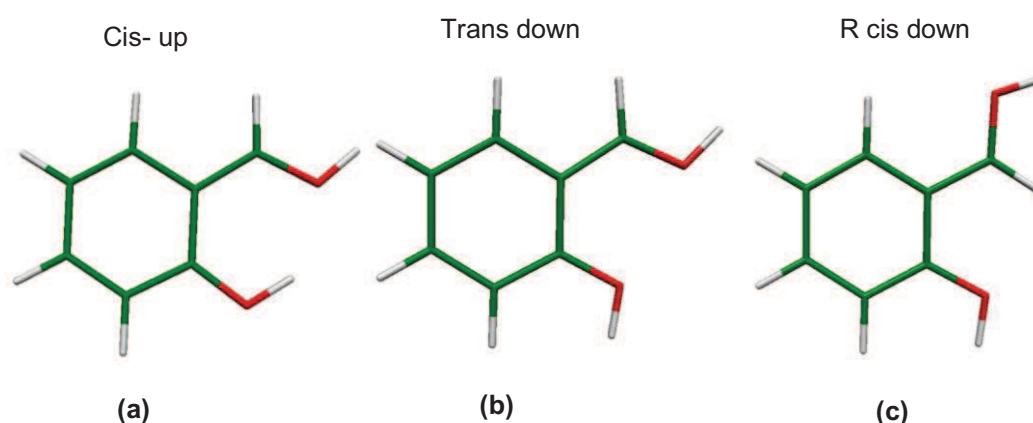


Figure 5-11: les trois isomères du salicylaldéhyde protoné qui sont stables dans le premier état excité; a) *Cis-up*, b) *Trans-down* et c) *R-Cis-down*.

Les calculs des états fondamentaux des différents isomères montrent que l'isomère *trans-down* est le plus bas en énergie suivi par *R-Cis-down* à $\Delta E = 0.17$ eV et *Cis-up* à $\Delta E = 0.25$ eV.

5.2.2 Le spectre de photofragmentation

Le spectre de photofragmentation est obtenu dans la région 450 - 480 nm (Figure 5-12). Le seuil des transitions électroniques est situé à 477.8 nm. Puis le spectre montre une progression vibrationnelle qui devient une congestion spectrale pour les hautes énergies (plus de 1000 cm^{-1}).

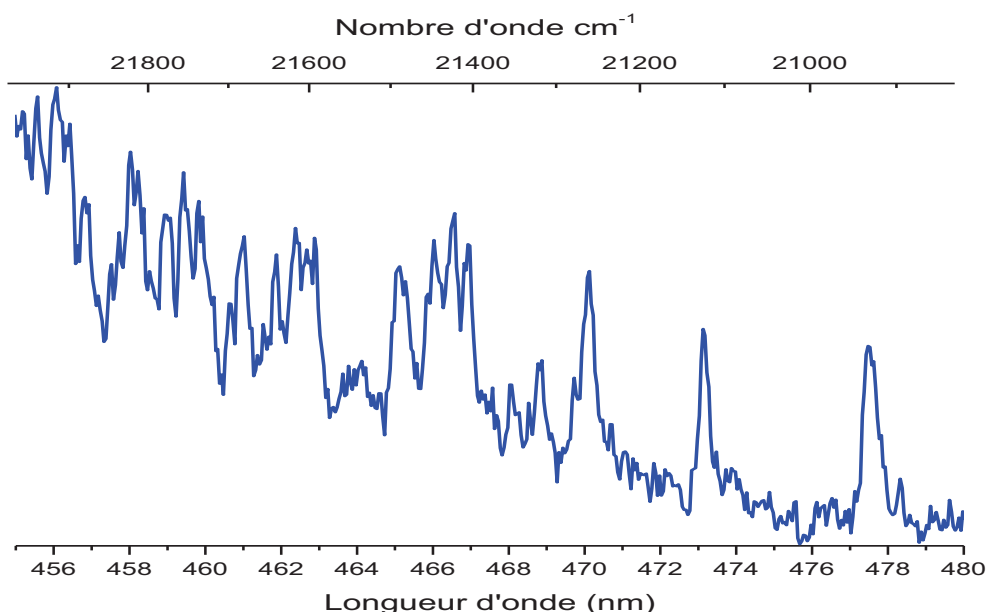


Figure 5-12 : spectre de photofragmentation du salicylaldéhyde protoné. Le seuil d'absorption est à 477.8 nm.

Calculs « *ab-initio* » des états excités

Les résultats des calculs pour les trois isomères *Cis-up*, *Trans-down* et *R-Cis-down* sont donnés dans le Tableau 5-2. La transition adiabatique avec la correction ΔZPE de l'isomère *Cis-up* est située à 528.2 nm. Sur le spectre expérimental (Figure 5-12) on n'observe pas d'absorption correspondant à cet isomère. En revanche, la transition adiabatique incluant la correction ΔZPE de l'isomère *R-Cis-down* est située à 486.8 nm (2.55eV), valeur très proche de la valeur observée expérimentalement (477.8 nm / 2.59eV). La transition adiabatique avec la correction ΔZPE pour l'isomère *Trans-down* est prévue par les calculs à 429 nm (2.89eV), valeur en dehors du spectre expérimental (455 nm - 480 nm). Ce conformer n'est donc pas responsable du spectre observé.

Tableau 5-2: Différences en énergie entre les isomères, la transition $S_1 \leftarrow S_0$ verticale, adiabatique et avec la correction ΔZPE . Méthode de calcul MP2/CC2, base des orbitales (aug-cc-pVDZ).

isomère	S_0 (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ verticale (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique + ΔZPE (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique + ΔZPE (nm)
<i>Cis-up</i>	0.25	2.51	2.51	2.35	528.2
<i>R-Cis-down</i>	0.17	2.70	2.70	2.55	<u>486.8</u>
<i>Trans-down</i>	0.00	3.03	3.03	2.89	429.5

La comparaison des calculs aux valeurs mesurées permet d'attribuer le spectre observé à l'isomère *R-Cis-down* (on verra que les calculs des spectres de vibrations confirment aussi cette hypothèse).

5.2.3 Calculs des spectres de vibration

Une simulation des spectres vibrationnels obtenue au niveau (MP2/CC2, cc-pVDZ) pour les trois isomères est présentée sur la Figure 5-13. Il semble que les raies vibrationnelles de l'isomère *Trans-down* (Figure 5-13 a) ne correspondent ni en position ni en intensité à celles observées. Le spectre vibrationnel de l'isomère *Cis-up* (Figure 5-13 b) diffère aussi du spectre expérimental. Par contre les raies de vibration de l'isomère *R-Cis-down* sont en bon accord avec l'expérience, aussi bien en position qu'en intensité (Figure 5-13 c).

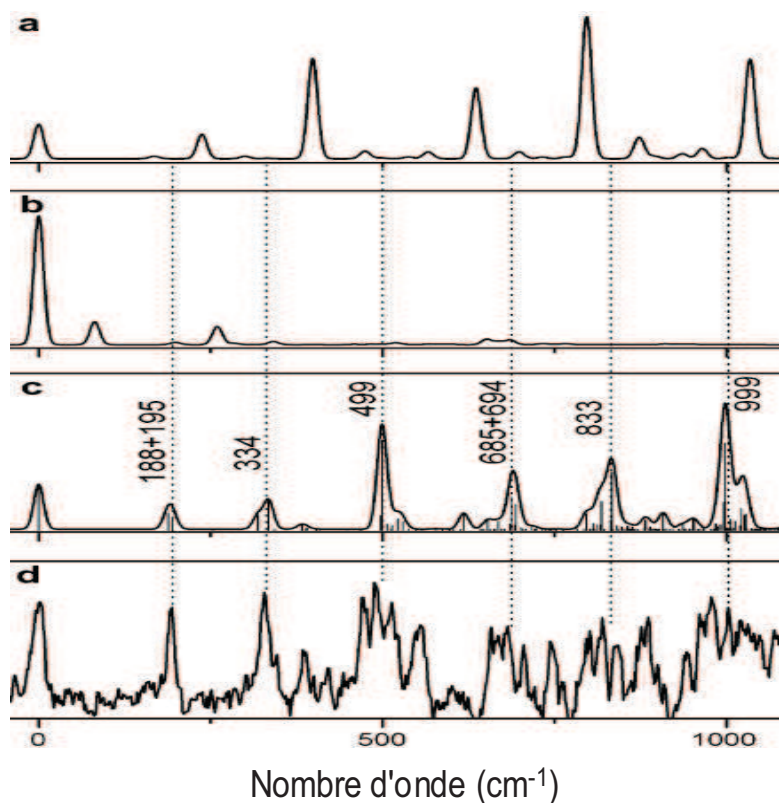


Figure 5-13: c) Spectre vibrationnel du salicylaldéhyde protoné : a) isomère *Trans-down*, b) isomère *Cis-up*, c) isomère *R-Cis-down*, d) expérience.

Le mode le plus actif à la fréquence de 195 cm^{-1} (Figure 5-14 a) correspond au repliement du groupe aldéhyde. Le mode à 334 cm^{-1} (Figure 5-14 b), correspond au repliement du groupe hydroxyle et le mode à 499 cm^{-1} (Figure 5-14 c) correspond à la déformation de cycle

aromatique. Ce mode apparaît dans le spectre expérimental pour des transitions à un et deux quanta, et en combinaison avec les deux modes précédents.

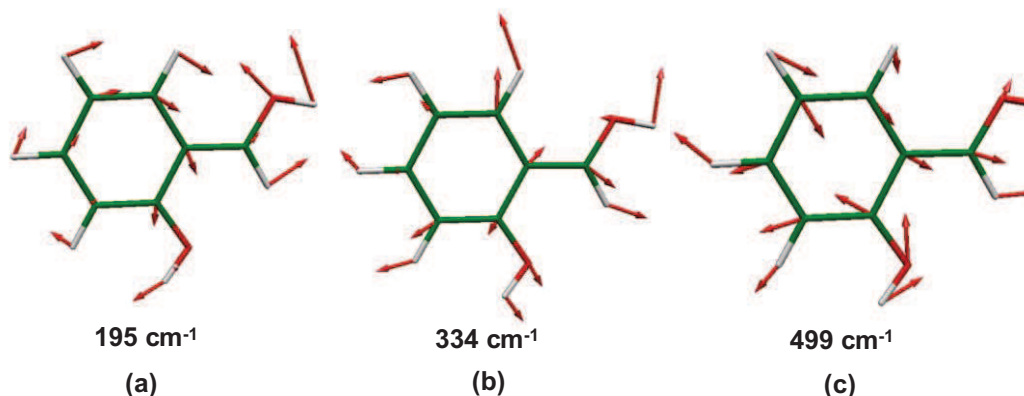


Figure 5-14: modes de vibration du salicylaldéhyde protoné ; isomère *R-Cis-down*, a) repliement du groupe aldéhyde, b) repliement de group hydroxyle, c) repliement de group hydroxyle

5.2.4 Structure électronique

La transition $\pi\pi^*$ du salicylaldéhyde protoné est décalée vers le rouge de 0.54 eV par rapport à celle du salicylaldéhyde neutre. Ce décalage ne correspond pas à un changement important en géométrie ni dans l'état fondamental ni dans l'état excité. On peut expliquer ce décalage par un transfert de charge dans l'état excité (comme dans le cas de benzaldéhyde protoné).

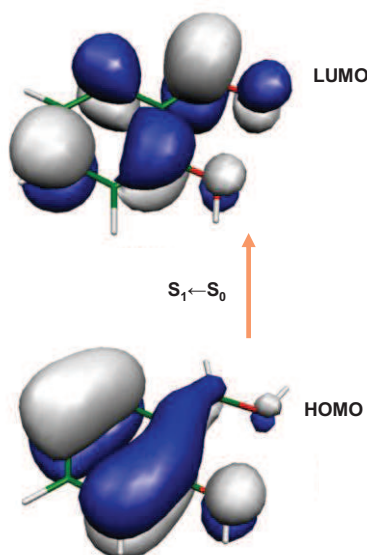


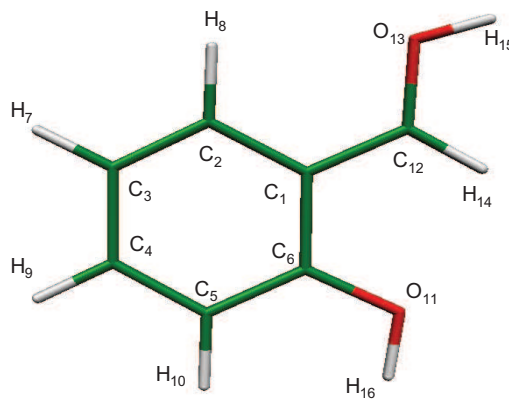
Figure 5-15: transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ entre les orbitales $\pi\pi^*$ du salicylaldéhyde protoné (isomère *R-Cis-down*).

La distribution de charge dans l'état fondamental et l'état excité est présentée dans le Tableau 5-3, cette distribution montre que lors de l'excitation vers le premier état excité, la

charge localisée sur la partie phénolique de la molécule (cycle aromatique, O₁₁H₁₆) augmente de +0.29 q, alors que celle localisée sur la partie C₁₂H₁₄O₁₃H₁₅⁺ est réduite de 0.29 q. Il y a donc un transfert de charge d'environ -0.29 q de la partie phénol vers le groupe carbonyle protoné. Ce transfert de charge est plus petit que celui calculé pour le benzaldéhyde protoné.

Tableau 5-3: Distribution de la charge dans l'état fondamental et dans le premier état excité de l'isomère *R-Cis-down* du salicylaldéhyde protoné.

		S0	S1
		Charge	Charge
Cycle benzénique	C1	-0.056	-0.065
	C2	-0.346	-0.294
	C3	-0.287	-0.029
	C4	-0.007	-0.262
	C5	-0.375	-0.174
	C6	0.58	0.557
	H7	0.257	0.255
	H8	0.259	0.266
	H9	0.254	0.259
	H10	0.251	0.251
	totale	0.53	0.763
	Charge transférée	0.233	
OH	O11	-0.739	-0.689
	H16	0.521	0.523
	totale	-0.218	-0.166
	Charge transférée	0.052	
CHOH ⁺	C12	0.608	0.379
	O13	-0.684	-0.715
	H14	0.226	0.213
	H15	0.537	0.526
	totale	0.688	0.403
	Charge transférée	-0.285	



Remarque : Dans cette étude, ce n'est pas le conformère le plus bas en énergie (trans-down) qui a été observé, son absorption électronique se trouve en dehors de la région spectrale couverte par le laser. On constate que les calculs *ab-initio* sont suffisamment précis pour permettre une attribution correcte des conformères.

5.3 Aniline protoné

L'aniline protonée $C_6H_7N-H^+$, de poids moléculaire 94.13 amu (Figure 5-16) possède un groupe amine et un cycle aromatique. L'attachement d'un proton sur le groupe amine ou sur le cycle aromatique conduit à des propriétés physiques et chimiques différentes. L'aniline est aussi la molécule la plus simple pour étudier la compétition entre la protonation sur l'un ou l'autre de ces deux groupes.

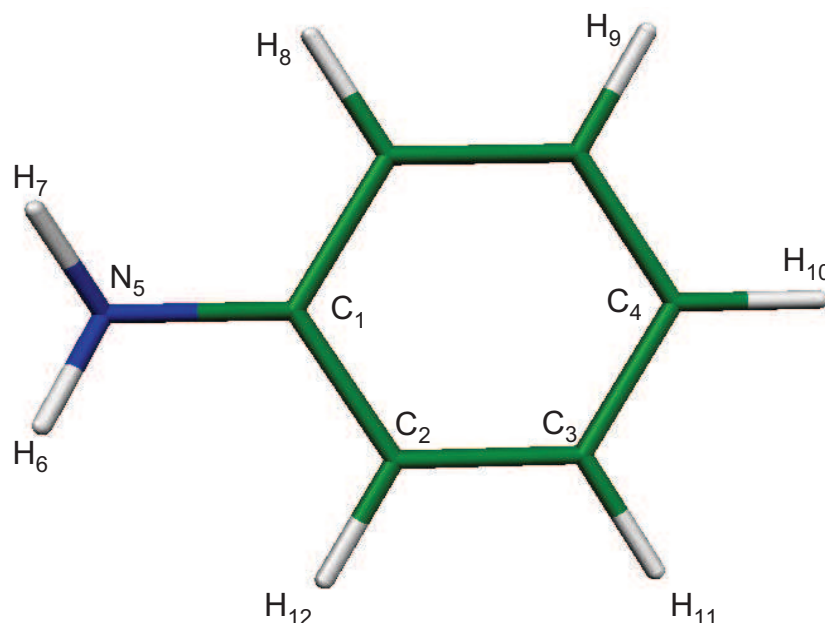


Figure 5-16: aniline neutre, différents sites de protonation.

La protonation de l'aniline peut se faire sur un des atomes de carbone C_1 , C_2 , C_3 et C_4 , correspondant respectivement aux isomères *ipso*, *ortho*, *meta* et *para*. La protonation sur l'atome d'azote N_5 forme l'anilinium (Figure 5-16). Les calculs *ab-initio* de l'état fondamental (MP2, cc-pVDZ) montrent que tous ces sites de protonation conduisent à une structure géométrique stable. Les isomères les plus bas en énergie sont l'anilinium, puis les isomères *para* et *ortho* (Figure 5-17). Les différences en énergie sont respectivement $\Delta E_{\text{anilinium-Para}} = 0.33$ eV et $\Delta E_{\text{anilinium-ortho}} = 0.53$ eV. Les deux isomères *ipso* et *meta* ont des énergies élevées, ainsi leur formation dans le jet supersonique est moins probable. Ces résultats sont en accord avec de précédents calculs [8], [9].

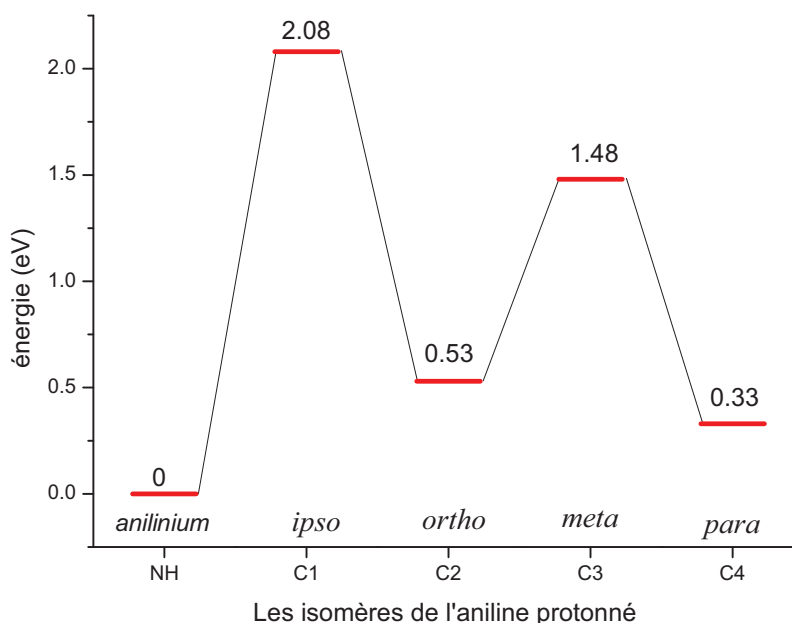


Figure 5-17: Énergie de différents isomères de l'aniline protoné dans l'état fondamental (méthodes MP2, base cc-pVDZ).

Certains travaux spectroscopiques sur l'aniline protoné [10–12] indiquent que le proton pourrait s'attacher sur l'atome d'azote où sur un des atomes de carbone du cycle aromatique, mais ces travaux ne permettent pas de déterminer la position exacte du proton sur le cycle, sachant que la protonation préférentielle sur N ou sur le cycle dépend considérablement des conditions expérimentales et plus particulièrement de la méthode de formation des ions. Les spectres infrarouges obtenus par Pasker *et al.* [9] de l'aniline protoné avec des agrégats d'argon où d'azote en phase gazeuse ($C_6H_7N-H^+(Ar)_n$, $C_6H_7N-H^+(N_2)_n$; $n \leq 3$) témoignent de la présence de l'ammonium et des isomères *para* et *ortho*.

Notre étude spectroscopique de l'aniline protoné a été effectuée en phase gazeuse, dans des conditions d'isolement total de l'environnement. L'étude a été effectuée avec un faisceau ionique froid, comme cela a pu être ultérieurement vérifié par la mesure de l'absorption 0-0 de benzaldéhyde protoné (voir chapitre II).

5.3.1 Spectre d'absorption UV

Le spectre expérimental est effectué dans la région 235-290 nm ($42550-34480\text{ cm}^{-1}$) (Figure 5-18). Le seuil de l'absorption est situé dans l'UV à environ 275 nm (4.51 eV). L'intensité de l'absorption augmente vers les courtes longueurs d'onde (vers le bleu). Ce spectre ne présente pas de progression vibrationnelle.

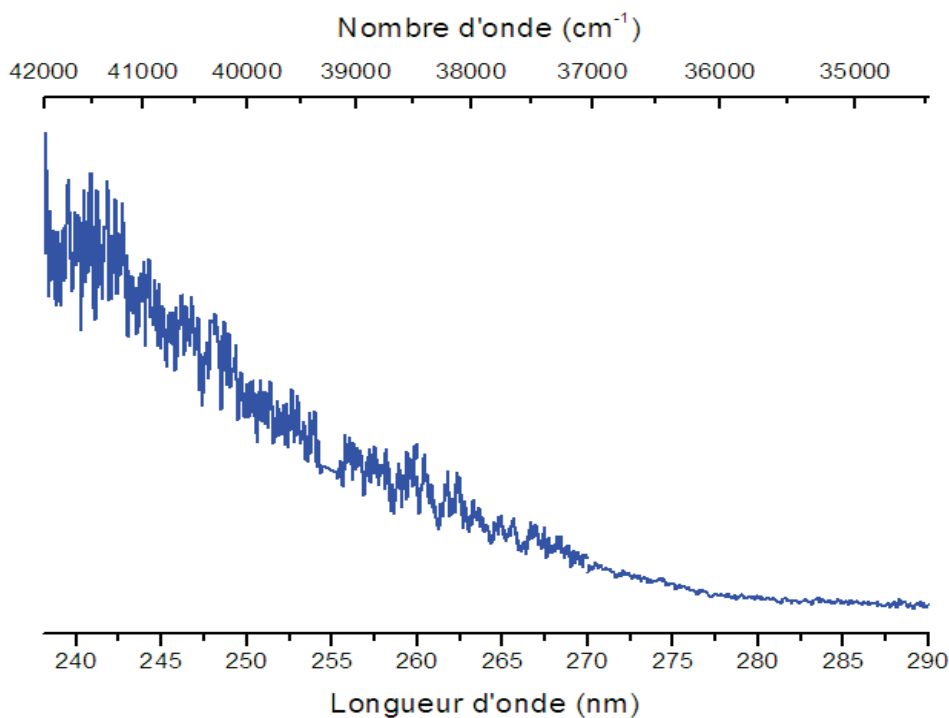


Figure 5-18 : spectre d'absorption de l'aniline protoné. Le seuil d'absorption est environ à 275 nm.

En comparaison avec la première transition électronique de l'aniline neutre à 293.8 nm [13], l'absorption de l'aniline protoné est décalée d'environ 30 nm vers le bleu, contrairement à toutes les autres molécules décrites précédemment qui montraient toutes un décalage vers le rouge.

Malgré de nombreux efforts et dans des conditions très similaires à celles qui nous ont permis d'obtenir des spectres résolus pour les PAH, les aldéhydes... nous n'avons pas pu obtenir un spectre présentant une structure vibrationnelle résolue. Comme on l'a vu précédemment, plusieurs molécules ont manifesté ce comportement (benzène protoné, dimère du benzène protoné, phénanthrène protoné) ceci peut être dû soit à des changements de géométrie très importants soit à des processus non radiatif très rapides. Des calculs *ab-initio* dans l'état excité sont donc indispensables pour comprendre le spectre de l'aniline protoné.

5.3.2 Calculs *ab-initio*

Les calculs *ab-initio* sont effectués avec la méthode MP2 dans l'état fondamental et CC2 dans l'état excité et la base cc-pVDZ. Pour tous les isomères, on a calculé les transitions $S_1 \leftarrow S_0$ verticale et adiabatique et seulement la transition verticale $S_2 \leftarrow S_0$. Pour les deux isomères (*Meta*, *Para*) les calculs d'optimisation de géométrie ne convergent pas dans l'état excité car l'état S_1 croise l'état S_0 et la méthode CC2 mono-configurationnelle ne peut traiter une intersection conique. Les calculs montrent que la valeur de la transition adiabatique $S_1 \leftarrow S_0$ de l'*anilinium* est la plus proche de l'observation expérimentale (cette valeur pourrait être décalée vers le rouge si

on introduit la correction ΔZPE). On peut confirmer que le spectre enregistré correspond à l'anilinium.

Tableau 5-4: Energies dans l'état fondamental et de transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour les isomères de l'aniline protoné (CC2, cc-pVDZ)

Isomère	énergie S_0 (eV) MP2	$S_1 \leftarrow S_0$ vertical (eV)	$S_2 \leftarrow S_0$ vertical (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ adiabatique (nm)
anilinium	0.00	5.30	6.58	5.09	243.75
Ortho (C2)	0.53	3.78	6.17	3.26	380.79
Meta (C3)	1.48	2.62	4.61	---	---
Ipsa (C1)	2.08	3.31	4.43	1.66	746.37
Para (C4)	0.33	5.10	5.39	---	---

Les calculs *ab-initio* montrent que les énergies du premier état excité des isomères *ipso* et *ortho* sont plus basses que celle de l'anilinium (Figure 5-19). Les différences en énergie sont de $\Delta E_{S_1(ipso)-S_1(anilinium)} = 1.46$ eV et $\Delta E_{S_1(ortho)-S_1(anilinium)} = 1.43$ eV. Il est possible qu'une migration d'un proton à partir de l'atome d'azote N_5 vers un des atomes de carbone C_1 ou C_2 se produise après l'excitation de l'anilinium.

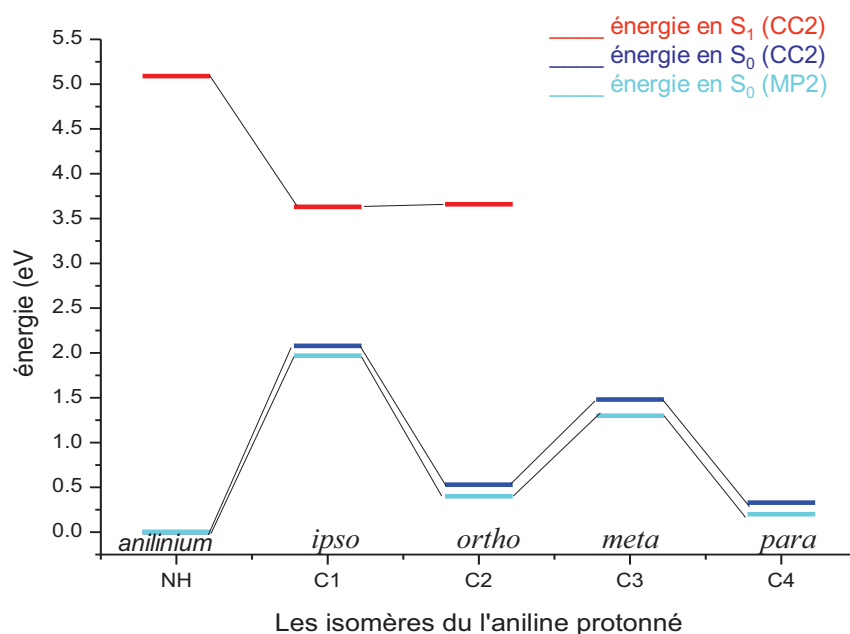


Figure 5-19: Energie de différents isomères de l'aniline protonnée dans l'état fondamental (méthode mp2, CC2 base cc-pVDZ) et dans l'état excité (méthode CC2 base cc-pVDZ).

Pour confirmer cette hypothèse il faut trouver le chemin réactionnel le bas en énergie et donc connaître la barrière d'activation liée au transfert du proton (migration). Les calculs de surfaces de potentiel dans le premier état excité ne sont pas faciles à faire, étant donné les grands

temps de calcul. Dans notre travail, on se limite à la présentation de quelques chemins réactionnels, et à la recherche des états de transitions correspondant au transfert du proton (de l'atome d'azote vers l'atome de carbone C₁ et C₂, dans l'état excité).

5.3.3 Migration du proton dans le premier état excité

5.3.3.1 Migration du proton de l'atome d'azote N₇ vers le carbone C₁

Pour trouver le chemin réactionnel le plus bas en énergie correspondant à cette migration, on a considéré plusieurs géométries intermédiaires (S₁, S₂, ..., S₁₀) entre celle de l'anilinium et celle de l'isomère *ipso* dans l'état excité (Figure 5-20). Nous avons utilisé la méthode « linear synchronous transit » (LST) .

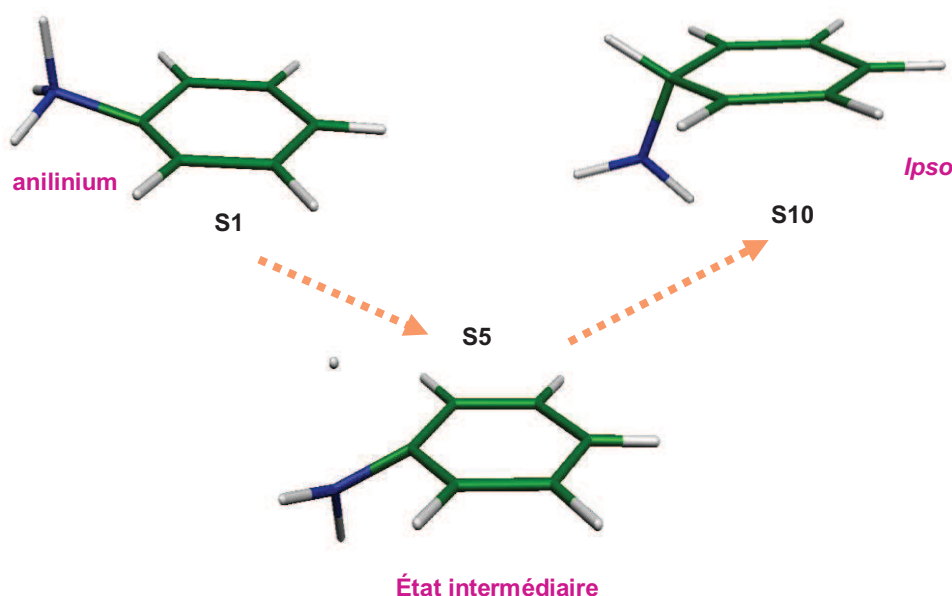


Figure 5-20: plusieurs géométries intermédiaires (S₁, S₂, ..., S₁₀) entre l'anilinium et l'isomère *ipso* générées dans l'état excité.

Pour cela on a calculé les géométries d'équilibre de l'anilinium et l'isomère *ipso* que l'on exprime par la même Z-matrix (représentation de la molécule par ses coordonnées internes : numérotation des atomes, longueurs des liaisons, angles des liaisons et angles dièdres). Puis, dans la Z-matrix on a pris une série de valeurs intermédiaires de chaque coordonnée interne entre celle de l'anilinium et celle de l'isomère *ipso*. On a ainsi obtenu une succession de configurations intermédiaires qui représente la migration du proton. Ces configurations sont en général de bons points de départ pour chercher le chemin réactionnel.

Pour chaque configuration générée on a optimisé la géométrie (CC2, cc-pVDZ) . Durant cette optimisation certaines coordonnées internes ont été maintenues fixes, pour empêcher le

retour du proton à son point de départ (l'atome de l'azote). On a défini les trois coordonnées internes qui nous intéressent et qui expriment la migration du proton (Figure 5-21). ;

- L'angle θ entre les axes C_1 -proton et C_1-N_5 .
- L'angle ψ entre les axes N_5 -proton et N_5-C_1 .
- La distance L entre le proton et l'atome d'azote.

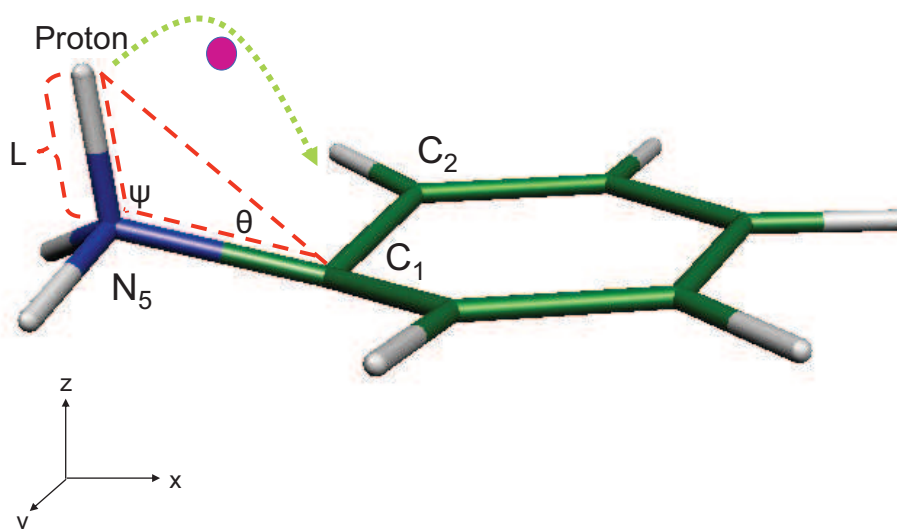


Figure 5-21: les coordonnées interne (θ , ψ , L) qui sont fixées durant l'optimisation de la géométrie de l'aniline protoné.

Optimisation de la géométrie :

a) gel de l'angle θ

Pour chaque géométrie intermédiaire générée, on a gelé l'angle θ durant l'optimisation de la géométrie (relaxation) en laissant évoluer les autres coordonnées internes et ainsi minimisé l'énergie de la molécule.

Les valeurs de l'énergie obtenue avant et après l'optimisation dans l'état excité sont présentées sur la Figure 5-22 (l'énergie de référence $E = 0$ correspond à l'énergie de l'anilinium optimisée dans le premier état excité). L'optimisation de la géométrie a échouée pour les structures S_2 , S_3 , S_4 et S_5 . Cet échec est dû à « l'éjection » du proton lors de l'optimisation.

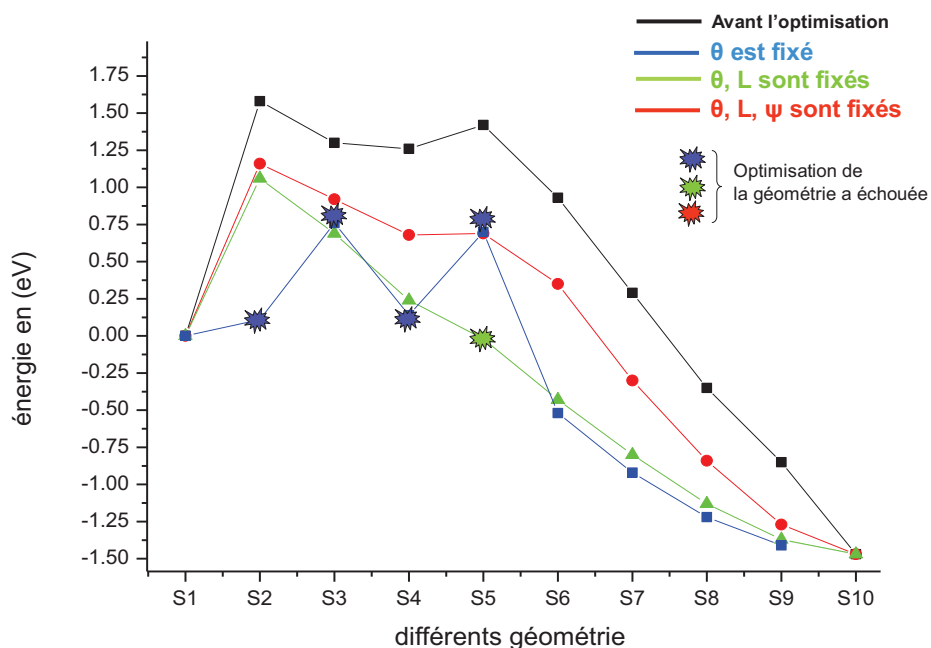


Figure 5-22: Energies correspondants aux différentes géométries (S1, S2, ..., S10) dans le premier état excité; a) la courbe noire donne l'énergie avant l'optimisation de la géométrie, b) la courbe bleue présente l'énergie après l'optimisation de la géométrie, dans le cas où θ est gelé pendant l'optimisation ; c) la courbe verte donne l'énergie, dans le cas où θ et L sont gelés pendant l'optimisation. D) la courbe rouge donne l'énergie dans le cas où θ , ψ et L sont tous les 3 gelés pendant l'optimisation. Toutes les énergies sont référencées par rapport à celle ($E=0$) de l'anilinium optimisé dans le premier état excité.

b) gels de Θ et L

Pour empêcher l'éjection du proton, on a cette fois gelé l'angle θ et la distance L. La courbe verte de la Figure 5-22 donne les valeurs de l'énergie obtenues après l'optimisation.

c) gels de Θ , ψ , L

En maintenant cette fois les trois coordonnées internes gelées on obtient la courbe rouge (Figure 5-21).

Dans les deux cas b et c, on trouve une barrière d'environ 1.2 eV pour le transfert de proton, une valeur relativement élevée.

(Remarque : les valeurs gelées de θ , ψ et L pour les géométries (S1, S2, ..., S10) sont données dans l'appendice)

État de transition entre l'anilinium et l'isomère *ipso*:

Le logiciel Turbomole permet de chercher l'état de transition correspondant aux points stationnaires (maxima) sur la surface d'énergie potentielle [14]. On a trouvé un état de transition,

dont la géométrie est montrée sur la Figure 5-23 Cet état de transition présente une barrière de 0.33 eV qui se réduit à 0.17 eV , si on tient compte de la variation de ZPE

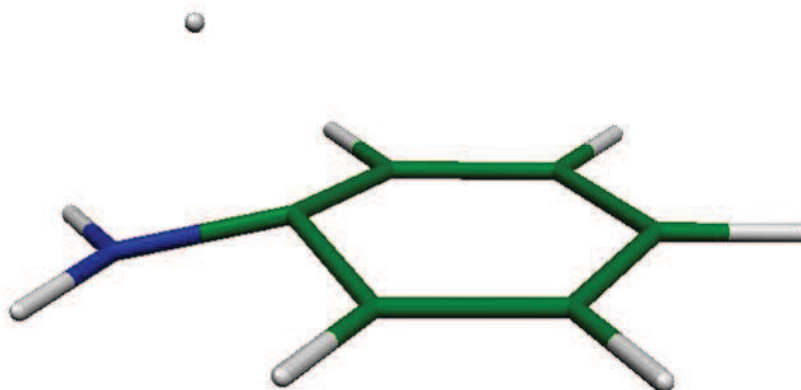


Figure 5-23: état de transition calculé dans l'état excité du aniline protoné.

Il reste à trouver pour interpréter la migration du proton, d'autres chemins réactionnels ou d'autres états de transition de plus basses énergies.

5.3.3.2 Migration du proton de N₇ vers C₂

La recherche de chemins réactionnels pour le passage du proton de N₇ vers le carbone C₂ n'a pas abouti. On a essayé d'utiliser la même méthode, en générant plusieurs géométries intermédiaires (S₁, S₂, ..., S₁₀) entre l'anilinium et l'isomère *Ortho* dans l'état excité (comme dans le cas précédent). Le plupart des optimisations de la géométrie ont échouées. Les énergies dans le premier état excité pour les différentes géométries intermédiaires sont indiquées sur la Figure 5-24. Pour toutes les optimisations, les paramètres gelés sont l'angle proton-N₇-C₂, et la distance N₇-proton (pour éviter l'éjection du proton lors de l'optimisation).

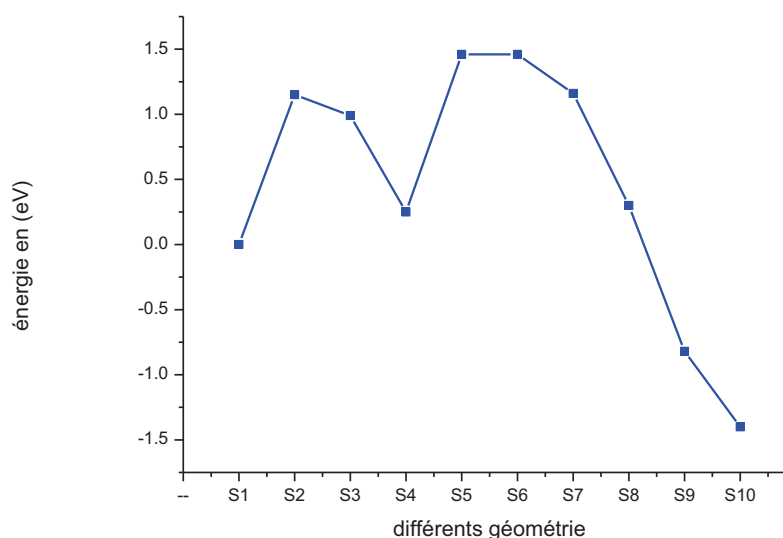


Figure 5-24: Energies correspondant à différentes géométries générées entre l'anilinium et l'isomère *Ortho* dans le premier état excité. La référence d'énergie $E=0$ correspond à l'énergie de l'anilinium calculé dans le premier état excité.

État de transition entre l'anilinium et l'isomère *ortho* :

Les calculs effectués pour trouver un tel état de transition ont aussi échoués, la convergence n'étant pas obtenue.

Conclusion:

Les calculs effectués ne sont pas suffisants pour démontrer la migration du proton. On peut invoquer l'existence d'un état de transition franchissable grâce à une barrière de potentiel d'énergie très basse ou une intersection conique avec l'état fondamental conduisant à une relaxation rapide. Ces deux hypothèses peuvent expliquer l'absence des raies de vibration dans le spectre d'absorption. Toutefois, la confirmation d'une telle hypothèse nécessite des calculs encore plus poussés.

Pour conclure voici « en vrac » les spectres d'un certain nombre de molécules protonées que j'ai obtenu mais dont nous n'avons pas encore fait l'analyse.

5.4 Indole protoné

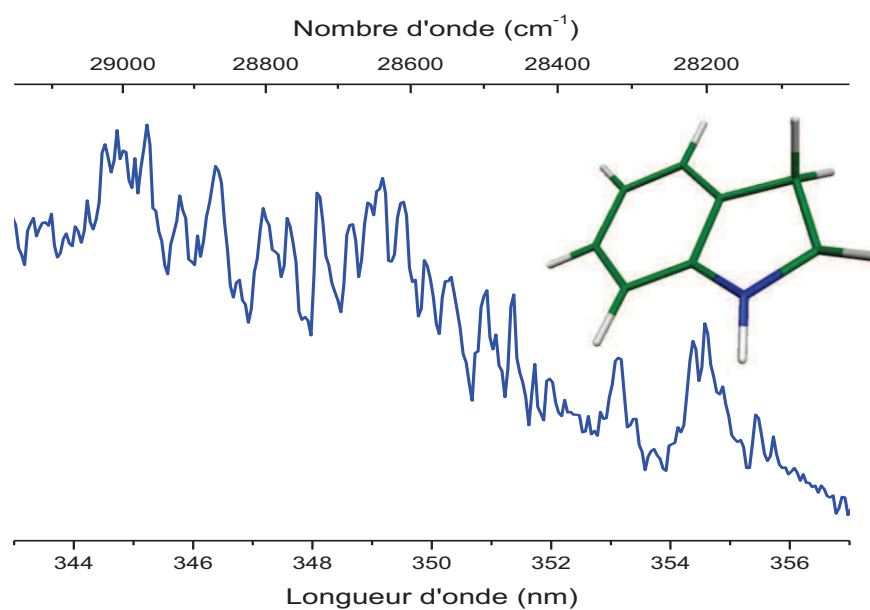


Figure 5-25: spectre d'absorption de l'indole protoné.

5.5 naphtol-1 (α -naphtol)

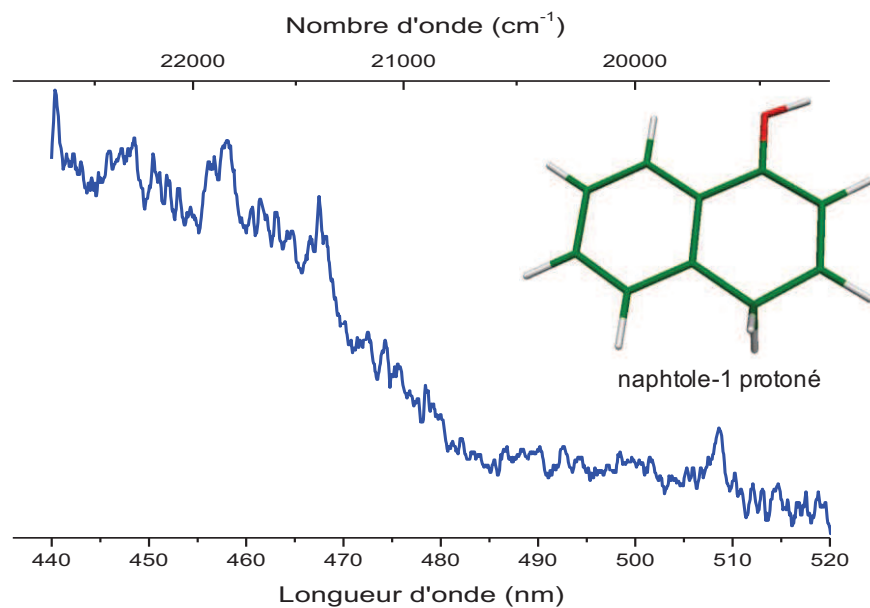


Figure 5-26: spectre d'absorption du naphtol-1 protoné.

5.6 naphtol-2 (β -naphtol)

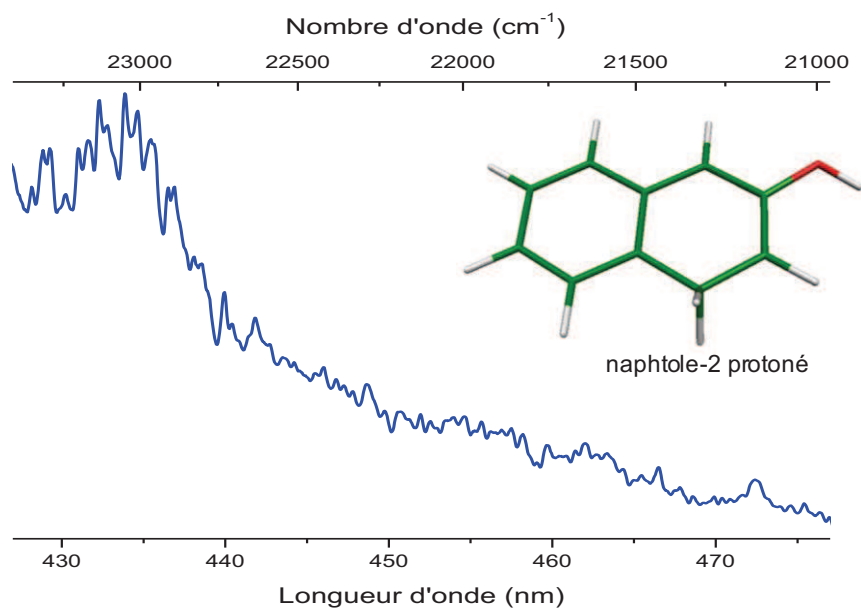


Figure 5-27: spectre d'absorption du naphtol-2 protoné.

5.7 1-Naphthalenecarboxaldehyde protoné.

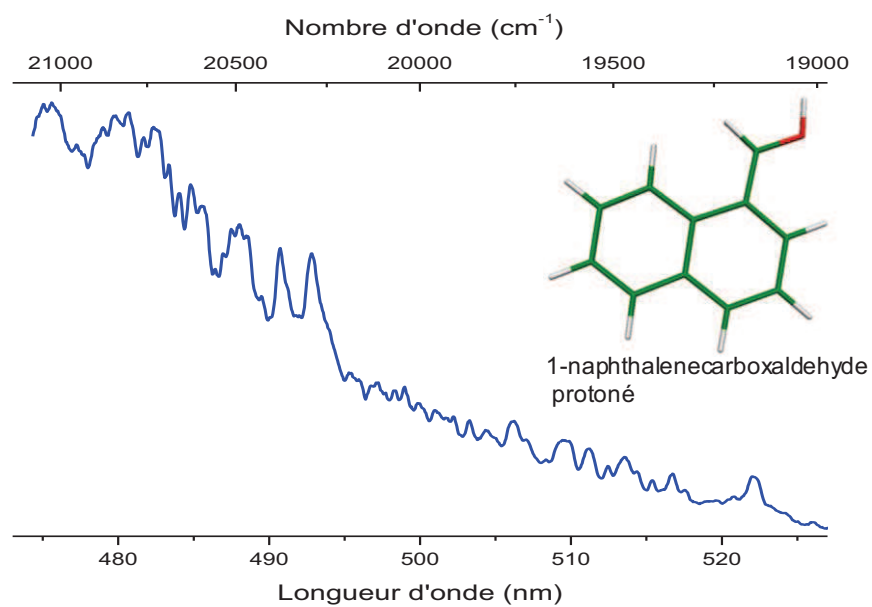


Figure 5-28: spectre d'absorption du 1-naphthalenecarboxaldehyde protoné.

5.8 Bibliographie du chapitre V

- [1] B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, "Photochemistry of organic ions in the gas phase. Comparison of the gas phase photodissociation and solution absorption spectra of benzoyl cation, protonated benzene, and protonated mesitylene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 11, pp. 3136-3139, May 1976.
- [2] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, O. Dopfer, J. Lemaire, and P. Maître, "IR Spectroscopic Features of Gaseous $C_7H_7O^+$ Ions: Benzylium versus Tropylium Ion Structures," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 30, pp. 9352-9360, Jul. 2006.
- [3] O. Desyatnyk, L. Pszczolkowski, S. Thorwirth, T. M. Krygowski, and Z. Kisiel, "The rotational spectra, electric dipole moments and molecular structures of anisole and benzaldehyde," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 8, pp. 1708-1715, 2005.
- [4] J. S. Feenstra, S. T. Park, and A. H. Zewail, "Excited state molecular structures and reactions directly determined by ultrafast electron diffraction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 22, pp. 221104-221106, Dec. 2005.
- [5] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, and C. Jouvet, "Protonated salicylaldehyde: Electronic properties," *Chemical Physics*, 2011.
- [6] M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvet, and O. Dopfer, "Computational study on the photophysics of protonated benzene.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 20, pp. 5865-73, May 2009.
- [7] S. Chakraborty et al., "Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Jul. 2009.
- [8] A. Bagno and F. Terrier, "Carbon and Nitrogen Basicity of Aminothiophenes and Anilines," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 26, pp. 6537-6542, Jun. 2001.
- [9] F. M. Pasker, N. Solcà, and O. Dopfer, "Spectroscopic identification of carbenium and ammonium isomers of protonated aniline (AnH^+): IR spectra of weakly bound $AnH^+ - Ln$ clusters ($L = Ar, N_2$).," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 47, pp. 12793-804, Nov. 2006.
- [10] K. D. Summerhays, S. K. Pollack, R. W. Taft, and W. J. Hehre, "Gas-phase basicities of substituted anilines. Inferences about the role of solvent in dictating site of protonation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 14, pp. 4585-4587, Jun. 1977.
- [11] H. Thanh, R. Flammang, and M. Barbieux-flammang, "Ionized aniline and its distonic radical cation isomers," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 217, pp. 45-54, 2002.

- [12] S.-W. Lee, H. Cox, W. A. Goddard, and J. L. Beauchamp, "Chemistry in Nanodroplets: Studies of Protonation Sites of Substituted Anilines in Water Clusters Using FT-ICR," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 38, pp. 9201-9205, Sep. 2000.
- [13] M.A. Smith, J. W. Hager, and S. C. Wallace, "Two color photoionization spectroscopy of jet cooled aniline: Vibrational frequencies of the aniline X-tilde [sup 2]B[sub 1] radical cation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 7, pp. 3097-3105, Apr. 1984.
- [14] *Turbomole, Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations. USERS MANUAL.* .

5.9 Publications concernant chapitre V

5.9.1 Article 1

**Electronically excited states of protonated aromatic molecules:
benzaldéhyde**

5.9.1.1 Infos Supplémentaires de l'article 1

Supplementary material

5.9.2 Article 2

Protonated salicylaldehyde: Electronic properties

Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde[†]

I. Alata,^{ab} R. Omidyan,^{‡a} C. Dedonder-Lardeux,^{*ac} M. Broquier^{ac} and C. Jouvet^{ac}

Received 7th July 2009, Accepted 30th September 2009

First published as an Advance Article on the web 21st October 2009

DOI: 10.1039/b913422k

The photofragmentation spectrum of protonated benzaldehyde has been recorded in the 435–385 nm wavelength range. The first excited state is a $\pi\pi^*$ state, strongly red shifted compared to the $\pi\pi^*$ state of neutral benzaldehyde. The spectrum presents well resolved vibronic bands in contrast to some other protonated aromatic molecules like benzene or tryptophan in which the excited state dynamics is so fast that no vibrational structure can be observed. The bands can be assigned on the basis of a Franck–Condon analysis using ground and excited state frequencies calculated at the CC2/TZVP level.

Introduction

The characterization of the structure, dynamics, and electronic properties of protonated molecules, mainly organic molecules, is of fundamental interest in physical and organic chemistry.¹ Protonated aromatic molecules play a role as short-lived intermediates in a broad range of environments, ranging from astrochemistry, jet engine gas exhaust² and in various hydrocarbon plasmas.^{3,4}

Despite their importance, surprisingly very little is known^{5,6} about the geometric and electronic structure, reactivity, and dynamics of even simple isolated AH^+ ions. Recent advances in the development of efficient ion sources, sensitive IR spectroscopic detection and ion trapping techniques have allowed substantial progress in the characterization of the geometric structure of isolated and microsolvated AH^+ ions in the gas phase. Development of tunable IR lasers and coupling of supersonic jet expansion techniques with different ion sources has allowed the recording of high resolution IR spectra of cold ground state protonated aromatic molecules.^{7–16} Compared to their neutral analogues, the excited state lifetimes of protonated molecules seem to be shorter. As an example, the first excited state lifetimes of protonated aromatic amino acids are shorter than those of their neutral analogues. This is particularly true for tryptophan, the excited state lifetime of the protonated species being in the femto-second range while it is in the nanosecond range for neutral

tryptophan. In the case of tyrosine, protonation also reduces the excited state lifetime from the nanosecond to the pico-second range.¹⁷ This effect has been explained by a quite general process: like in many protonated aromatic species, one of the low excited states corresponds to the transfer of an electron from the aromatic ring towards the protonated group, which is the amino group in the case of amino acids. The addition of one electron on this protonated group leads to the formation of a hypervalent Rydberg-type structure which is highly unstable and leads to fast reorganization and fragmentation of the molecule.^{17–21}

Recent *ab initio* calculations²² also predict that the excited states of protonated benzene should have short lifetimes, in the femtosecond range. Indeed, optimization of the excited states results in an out-of-plane deformation of the benzene ring, which leads to a conical intersection with the ground state. These calculations indicate that, for substituted benzene molecules, protonation of an aromatic carbon atom will lead to a similar out-of-plane deformation and thus to very short lifetimes and spectroscopically unstructured excited states. The electronic excited states properties can be checked through spectroscopic studies. In the case of long lived excited states, like in tyrosine or phenylalanine, well resolved vibronic structures are expected.^{23,24} On the other hand if the spectra are broad and structureless, one must first ensure that the absence of structure is linked to the excited state lifetime and not to the spectral broadening due to temperature. It is therefore of prime importance to avoid spectral congestion *i.e.* to work with molecules at cold enough temperatures. In the present paper we are investigating the excited state properties of protonated benzaldehyde in jet-cooled conditions. A previous study by Freiser and Beauchamp indicates that protonated benzaldehyde presents two broad absorption bands in the UV, but no information on the excited state lifetime can be inferred because of the low resolution of the spectra (10 nm) and the temperature of the molecule.⁶ The ground state structure of protonated benzaldehyde has been recently investigated by IRMPD.¹⁶ The infrared spectrum shows that mainly one isomer is obtained with protonation at the formyl substituent (Fig. 1) and no isomer with protonation on the benzene ring is

^a Centre Laser de l'Université Paris Sud (EA. 4127), Bât. 106, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France.

Web: <http://www.clups.u-psud.fr/>;

E-mail: claudededonder-lardeux@u-psud.fr;

Tel: +33 (1)6915 7876/3111; Fax: +33 (1)6915 6777/3620

^b Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria. Web: <http://www.aec.org.sy/>

^c Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS (UPR 3361), Bât. 210, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France.

Web: <http://www.ppm.u-psud.fr/>

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: Optimized geometries; ground state vibrational modes; charge distribution data. See DOI: 10.1039/b913422k

[‡] Present address: Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan 84154, Iran.

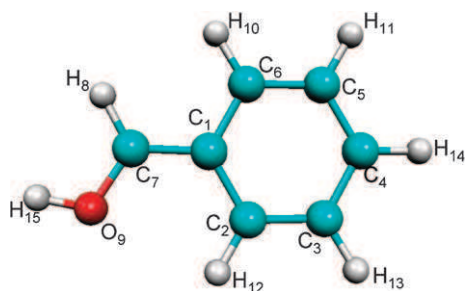


Fig. 1 Most stable isomer of protonated benzaldehyde.

observed, in agreement with previous mass spectrometric studies.^{25,26} The excited state can then be expected to be longer lived and may be structured.

The neutral molecule has been extensively studied and both spectroscopy and dynamics are well characterized.^{27,28} The electronic spectra of cold neutral benzaldehyde have been studied in a supersonic jet.^{29–38} The first singlet excited state is a $n\pi^*$ state with a 0–0 transition at 3.34 eV, which is strongly coupled to the lower triplet state and has been detected through phosphorescence.^{34,36} The S_2 state, the first $\pi\pi^*$ state, has been studied by MPI: its 0–0 transition is located at 4.36 eV³⁴ and its lifetime is very short (440 fs),^{37–39} due to fast relaxation to the S_1 ($n\pi^*$) state. The first $n\pi^*$ triplet state T_1 has also been characterized by laser induced phosphorescence detection.^{34,36} The very efficient singlet–triplet intersystem crossing (ISC) has been tentatively explained by a conical intersection between the S_1 ($n\pi^*$) and the second triplet T_2 ($\pi\pi^*$) states.²⁸

Experimental details

Protonated benzaldehyde is produced in a pulsed high voltage electrical discharge source coupled to a pulsed valve (General Valve) operating with a 200 μm nozzle. The discharge is produced 0.5 mm downstream from the nozzle between two electrodes, as described in previous studies.^{40–42} The gas mixture consists of 50% of He and 50% of H_2 seeded with benzaldehyde vapor at room temperature, the protonated species being only obtained in the presence of H_2 . The typical backing pressure is about 2 bars while the pressure in the source chamber is 1×10^{-5} mbar.

The supersonic jet containing the ions produced in the discharge is collimated by a 5 mm diameter skimmer located 10 cm downstream from the nozzle orifice. The collimated ion beam is then passed into a second differentially pumped chamber where a reflectron time-of-flight mass spectrometer (RETOF) is set perpendicularly to the molecular beam axis, the pressure in the chamber being 2×10^{-6} mbar.

The cations produced in the source chamber are extracted into the reflectron time-of-flight mass spectrometer by applying pulsed voltages on the extraction and acceleration electrodes. A reasonably good mass resolution ($m/\Delta m > 200$) is achieved with a field free flight distance of 157 cm before the reflectron mirror, good enough to separate the protonated species from the radical cations. Laser-induced photo-fragmentation of the ions is carried out in a 2-cm long interaction region located just before the reflectron mirror.

The laser source is a 10 Hz, nanosecond OPO (optical parametric oscillator) laser (Euroscan). The BBO crystal (beta- BaB_2O_4) of the OPO is pumped with the third harmonic (355 nm) of a Nd^{+3} :YAG laser (Quanta YG981C) and delivers a tunable wavelength between 413 and 670 nm with an output power in the range of 1 to 15 mJ. The laser is mildly focused to interact with the ion bunch in the interaction region located just before the reflectron mirror, the laser spot being typically 1 mm^2 . Under these conditions, the power dependence of the signal shows that there is some saturation of the signal (power dependence around 0.5), but the signal cannot be obtained with lower laser powers.

In the current experiment, the time-of-flight mass spectrometer is set to detect the neutral fragments on the 28 mm diameter microchannel plate detector (MCP) located behind the reflectron mirror, while the ions (parents and fragments) are repelled by voltages applied on the reflectron electrodes. The photo-fragmentation spectrum is recorded by monitoring the neutral fragments detected on the MCP as a function of laser wavelength, the signal from the detector is sent to a digitizing storage oscilloscope interfaced with a computer.

Some neutral fragments are produced by collisions during the flight in the field free region of the mass spectrometer. To discriminate the neutral fragments produced by collisions from those produced by the laser, the parent ions are accelerated to 2 kV in the interaction region: the neutral fragments produced by the laser have the same kinetic energy as the parent ions and are faster than those produced by collision in the field free region. They can then be easily differentiated by their arrival time on the detector. The interaction region is very short so that the number of neutral fragments produced by collisions in this region can be neglected.

The ions stay in this interaction region for 300 ns and fragmentation events that occur in the interaction region can be differentiated from fragmentations occurring after by the arrival time of the fragments on the detector, and thus we can gain some information on the fragmentation times. This time resolution can be enhanced to 30 ns if the ions are dissociated in an electric field (1 kV cm^{-1}).⁴³

Calculations

Ab initio and DFT (density functional theory) calculations have been performed with the TURBOMOLE program package,^{44,45} making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals. The equilibrium geometry of protonated benzaldehyde in its ground electronic state (S_0) has been determined at both MP2 (second order Møller–Plesset perturbation theory) and DFT (density functional theory) level using the B3LYP (Becke 3-parameter Lee, Yang and Parr) hybrid functional. Excitation energy and equilibrium geometry of the lowest excited singlet state (S_1) have been determined at both RI-CC2 (second order coupled cluster theory) and TD-DFT level (time dependent density functional theory). Calculations were performed with a few basis sets, the correlation-consistent polarized valence double-zeta basis set (cc-pVDZ) and the aug-cc-pVDZ⁴⁶ (augmented correlation-consistent polarized valence double-zeta) have been used for most of the

calculations and the TZVP (triple zeta valence polarized) basis set has also been used to test the calculation sensitivity to basis sets. Ground and excited state frequencies have been calculated at the MP2/CC2 and DFT /TD-DFT levels with these different basis sets (cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, TZVP).

Results

Experimental

The photofragmentation spectrum of protonated benzaldehyde in the 23 000–26 000 cm^{-1} region (435 to 385 nm) is presented in Fig. 2. The laser wavelength has been scanned further to the red up to 500 nm but no signal has been detected at wavelengths longer than 426.1 nm (23 470 cm^{-1} or 2.91 eV), where the first vibronic transition is observed.

Since our detection relies on the fragmentation of the molecule, the first band may correspond to the fragmentation threshold. If this were the case, one should observe a rather long fragmentation time for the first band and a strong dependence of the fragmentation time on the excess energy. The fragmentation time measured when a 1 kV cm^{-1} electric field is applied in the interaction region is shorter than a few tens of nanosecond for the first band, which seems too short for a fragmentation at threshold. Thus the spectrum is most probably not limited by the fragmentation threshold at low energy and we assign the 426.1 nm band to the 0–0 transition. The spectrum seems to be quite cold (no strong hot bands) and each vibronic band has a 10 cm^{-1} width, similar to the width obtained for the 0–0 transition of the neutral molecule by Sned and Cheshnovsky.³⁴ Thus the temperature should be quite similar.

The vibrational modes seem more active than in neutral benzaldehyde, with vibronic bands more intense than in the S_1 – S_0 and S_2 – S_0 neutral molecule spectra reported in the literature.^{32,34,36} Besides, the spectrum becomes very congested at high energy and a continuous background underlies the vibrational bands, which could not be suppressed. It should be noted that the experimental conditions for getting cold molecules are strongly dependant on the expansion and discharge conditions. If the voltage applied on the discharge is too high or if the opening time of the pulsed valve *versus* the discharge is not well tuned, no cold molecules are observed. A possible explanation for the continuous background is the

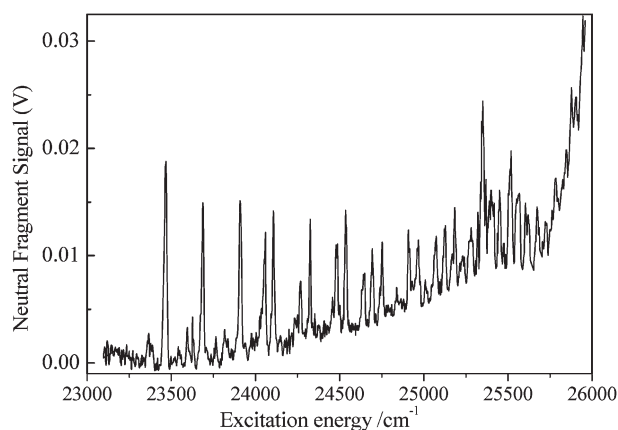


Fig. 2 Photo-fragmentation spectrum of protonated benzaldehyde.

presence of hot ions together with cold ones: the cold ions could be produced by attachment of a proton to the neutral molecule early in the expansion and the hot ones could be produced later in the expansion, so that there are not enough collisions in the jet to cool them. We cannot exclude the presence of several isomers and this point will be discussed in the next sections.

Calculations

The ground state energies have been calculated at the CC2 level of theory starting from MP2 optimized geometries with various locations of the proton (see Table 1). In agreement with previous calculations^{16,27} and experiments, the most stable isomer has the proton attached to the oxygen of the carbonyl group in *cis* configuration (Fig. 1). The isomers with protonation on the ring (on carbon C_1 , C_2 , C_3 or C_4) are lying at much higher energy than the *cis* isomer (around 1.3 eV higher). The main uncertainty is linked to the possible presence of the *trans* isomer which is only 0.08 eV higher in energy than the *cis* isomer. This value is a bit smaller than the value previously calculated with the DFT method,¹⁶ probably because the dispersion contribution is not taken into account with DFT.

For each isomer the vertical and adiabatic transitions have been calculated at the CC2 level. When the proton is localized on the benzene ring on carbon C_2 , C_3 or C_4 , the adiabatic $\pi\pi^*$ transition stays around 3.5 eV and the lowest excited state is the $n\pi^*$ state located around 2 eV, which has a very low oscillator strength. An allowed transition in the 3 eV energy region can only be found when the proton is localized on C_1 or on the oxygen atom. It should be noticed that for the isomers C_2 , C_3 , C_4 the excited state geometry is constrained to C_s symmetry. Indeed, as in the protonated benzene molecule,²² if the C_s symmetry constraint is released, out-of-plane deformations lead to a conical intersection with the ground state for which the convergence of the CC2 method fails.

The adiabatic transition for the most stable *cis* isomer lies at 3.08 eV, and the electronic $\pi\pi^*$ transition of the *trans* isomer is 0.20 eV higher in energy. The *trans* isomer may thus play a role in the spectral congestion observed in the spectrum at higher energy. When the proton is localized on the C_1 carbon, the C_s symmetry is lost. This isomer is much less stable than the *cis* isomer (1.37 eV higher in energy) but has a strongly allowed transition at 2.32 eV (adiabatic), lower than the *cis* isomer transition (3.08 eV), that may show a structureless absorption as in the case of protonated benzene. The other isomers (C_2 , C_3 , C_4) do not have an allowed transition in the energy region around 3 eV and are not expected to contribute to the observed spectrum.

The *cis* isomer has been calculated in more details since it is probably responsible for the low energy structured part of the excitation spectrum. At the same level of calculations (RI-CC2/aug-cc-pVDZ), the ground state geometry of the *cis* isomer and of the neutral benzaldehyde molecule have been found very close, the main difference is a shortening of the C_1 – C_7 bond (1.49 Å in neutral benzaldehyde and 1.41 Å in protonated benzaldehyde) and an elongation of the C_7 –O bond in the protonated species (from 1.22 to 1.29 Å).

The geometry difference between the ground and excited state ($\pi\pi^*$) for the *cis* isomer is rather small: there is a bending

Table 1 Ground state energies and transition energies (vertical and adiabatic) for the different isomers of protonated benzaldehyde computed at the CC2 level with two different basis sets. All the energy values are in eV and are scaled with respect to the ground state of the *cis* isomer. The values in parenthesis in the last columns correspond to the oscillator strength of the transitions

	CC2/cc-pVDZ			CC2/aug-cc-pVDZ		
	Ground state	Adiabatic transition	Vertical transition	Ground state	Adiabatic transition	Vertical transition (oscillator strength)
C ₆ H ₅ CHOH ⁺ <i>cis</i>	0	$\pi\pi^*$ 3.19	$\pi\pi^*$ 3.58	0	$\pi\pi^*$ 3.08	$\pi\pi^*$ 3.50 (0.029)
C ₆ H ₅ CHOH ⁺ <i>trans</i>	0.079	$\pi\pi^*$ 3.40	$\pi\pi^*$ 3.75	0.083	$\pi\pi^*$ 3.28	$\pi\pi^*$ 3.66 (0.031)
[C ₆ H ₆ CHO] ⁺ C ₁ ^a	1.36	2.46	3.16	1.37	2.32	3.12 (0.163)
[C ₆ H ₆ CHO] ⁺ C ₂ ^b	1.32	$n\pi^*$ 1.95 $\pi\pi^*$ 3.62	$n\pi^*$ 2.34 $\pi\pi^*$ 3.85	1.34	$n\pi^*$ 1.90 $\pi\pi^*$ 3.56	$n\pi^*$ 2.34 (3.5×10^{-6}) $\pi\pi^*$ 3.81 (0.219)
[C ₆ H ₆ CHO] ⁺ C ₃ ^b	1.29	2.16 3.71	2.63 3.99	1.30	2.09 3.63	2.62 (1.4×10^{-5}) 3.94 (0.145)
[C ₆ H ₆ CHO] ⁺ C ₄ ^b	1.31	1.96 3.56	2.27 3.84	1.34	1.92 3.47	2.25 (2.3×10^{-6}) 3.76 (0.122)
C ₆ H ₅ CHO neutral	0	3.41 4.71	3.95 4.92	0	3.23 4.55	3.84 (1.9×10^{-4}) 4.79 (0.012)

^a The isomer with protonation on C₁ has no symmetry so its excited state is not labeled $\pi\pi^*$ as for the other isomers. ^b For the isomers with protonation on C₂, C₃ or C₄, the $\pi\pi^*$ optimization has been performed under C_s symmetry constraint, otherwise the optimization leads to a strong out-of-plane deformation of the ring.

of the C₇HOH group towards the C₂ carbon *via* an opening of the C₇C₁C₆ angle (from 117° to 121°), a decrease of the OC₇C₁ angle (from 121° to 115°) and an elongation of the aromatic ring due to an increase of the C₂–C₃ and C₅–C₆ distances from 1.40 to 1.45 Å and a decrease of the C₂C₁C₆ and C₃C₄C₅ angles (from 121° to 117°) (see xyz file in the ESI†). The geometry difference between the ground state and the $\pi\pi^*$ excited state in neutral benzaldehyde shows a global increase of the C–C bonds of the aromatic ring (from 1.40 to 1.44 Å). In both cases the structural changes induced by excitation are minor and 0–0 transitions are expected to be strong bands.

Since there is a very efficient intersystem crossing in neutral benzaldehyde with a small energy gap between the first excited state S₁ ($n\pi^*$) and the lowest triplet states T₁ ($n\pi^*$) and T₂ ($\pi\pi^*$), the energies of the triplet states have been calculated for the most stable *cis* isomer and compared with the neutral molecule (see Table 2). The S₁–T₁ energy gap at the ground state geometry are very similar in the neutral and the protonated species with both basis sets, although the states are of different electronic character, the T₂–T₁ energy gap is smaller in the protonated species (0.1 instead of 0.4 eV). At the excited state geometry, the S₁–T₁ and the T₂–T₁ energy gaps are similar in neutral and protonated benzaldehyde. Notice that at the S₁ excited state geometry T₂ is higher in energy than S₁ in protonated and neutral benzaldehyde.

The basis set and method effects have been studied (see Table 3) for the most stable isomer and compared with the available experimental information. Since the change in geometry from the ground to the excited state is rather small in the *cis* isomer, whatever the basis set, the 0–0 transition is expected to be strong and the first band experimentally observed at 2.91 eV is assigned to the 0–0 band, which value can be compared with the calculated adiabatic transition energies.

The energies calculated with the different methods are all within 0.3 eV of the experimental value, the worst one being the CC2 (cc-pVDZ) adiabatic energy calculated at 3.19 eV *i.e.* 0.28 eV too high. The TD-DFT calculations using the B3LYP functional give an excellent agreement with the experimental value. The present calculation can be compared with values previously obtained by Antol *et al.*²⁷ using CASSCF (3.31 eV) and CASPT2 (2.75 eV) methods with the 6-31+G* basis set, which are not as good as the TD-DFT values. It seems that TD-DFT, which is a fast method, predicts accurate transition energies in the present case. The main difference between TD-DFT and CC2 calculations concerns the excited state geometry, DFT predicting a planar excited state while the CC2 calculation predicts a slightly non planar structure.

The vibrational frequencies have been calculated for both the ground and the excited states with different basis sets (cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, TZVP) and only the results for the TZVP basis

Table 2 Comparison of the singlet and triplet vertical transitions (in eV) calculated at the CC2 level with 2 basis sets for the most stable *cis* isomer of protonated benzaldehyde and for neutral benzaldehyde. The calculations have been performed for two geometries, the ground state equilibrium geometry and the first excited state optimized geometry. The values in italic in the T₁ column correspond to the S₁–T₁ singlet triplet energy gap and in the T₂ column to the T₂–T₁ energy gap

		cc-pVDZ				aug-cc-pVDZ			
		S ₁	S ₂	T ₁ $\Delta E(S_1-T_1)$	T ₂ $\Delta E(T_2-T_1)$	S ₁	S ₂	T ₁ $\Delta E(S_1-T_1)$	T ₂ $\Delta E(T_2-T_1)$
S ₀ optimized geometry	C ₆ H ₅ CHOH ⁺	3.58	4.42	3.03 (0.55)	3.13 (0.10)	3.50	4.33	2.97 (0.53)	3.10 (0.13)
	C ₆ H ₅ CHO	3.95	4.92	3.54 (0.41)	3.91 (0.37)	3.83	4.79	3.47 (0.36)	3.86 (0.39)
S ₁ optimized geometry	C ₆ H ₅ CHOH ⁺	3.19	4.42	2.77 (0.42)	3.39 (0.62)	3.08	4.31	2.68 (0.40)	3.33 (0.65)
	C ₆ H ₅ CHO	3.41	5.29	3.06 (0.35)	3.77 (0.71)	3.23	5.19	2.92 (0.31)	3.67 (0.75)

Table 3 Comparison of the vertical and adiabatic transition energies of the most stable isomer *cis*-C₆H₅CHOH⁺ obtained with different methods and different basis sets. The adiabatic value has to be compared with the experimental band origin at 2.91 eV

Method	Basis set	S ₁ (vertical)	S ₁ (adiabatic)	S ₂ (vertical)
CC2	cc-pVDZ	3.58	3.19	4.42
	aug-cc-pVDZ	3.50	3.08	4.33
	TZVP	3.58	3.15	4.41
TD-DFT	cc-pVDZ	3.28	2.91	4.50
	aug-cc-pVDZ	3.24	2.85	4.42
	TZVP	3.34	2.89	4.54
Experiment			2.91	

set are given in Table 4 (the modes are described in the ESI). The protonated molecule being planar in the ground state, the vibrations are classified in terms of *a'* and *a''* symmetry as for the neutral molecule.³² It should be noticed that DFT/TD-DFT and MP2/CC2 calculations give very similar frequencies.

A Franck–Condon analysis of the spectrum was performed on the basis of the calculated frequencies, by means of the Duschinsky transformation method,⁴⁷ using a code developed by Peluso and co-workers.^{48,49} The results of the calculations are

Table 4 Ground and excited state normal modes (in cm^{−1}) of the *cis* isomer of protonated benzaldehyde calculated at the DFT-TDDFT level with the B3LYP functional and at the MP2-CC2 level, using the TZVP basis set for all calculations

Symmetry	Mode	S ₀ DFT	S ₁ TD-DFT	S ₀ MP2	S ₁ CC2
<i>a'</i> in plane	1	3723	3771	3740	3753
	2	3218	3226	3264	3231
	3	3214	3210	3261	3228
	4	3206	3207	3248	3224
	5	3195	3201	3240	3219
	6	3188	3184	3229	3210
	7	3146	3234	3196	3264
	8	1642	1492	1683	1485
	9	1621	1692	1641	1599
	10	1588	1558	1612	1583
	11	1518	1548	1535	1522
	12	1487	1437	1512	1429
	13	1399	1222	1482	1221
	14	1377	1372	1394	1366
	15	1359	1316	1392	1347
	16	1289	1296	1312	1295
	17	1227	1201	1300	1213
	18	1208	1193	1241	1201
	19	1204	1161	1222	1196
	20	1123	1003	1216	1029
	21	1034	1056	1129	1156
	22	1010	994	1043	998
	23	831	805	847	807
	24	631	595	653	587
	25	620	620	632	593
	26	453	428	451	420
	27	221	213	219	210
<i>a''</i> out-of-plane	28	1029	446	1093	437
	29	1016	897	1052	966
	30	1010	949	1019	985
	31	963	1014	1006	1046
	32	855	826	877	874
	33	763	739	834	717
	34	659	520	706	469
	35	583	226	615	292
	36	422	325	404	317
	37	399	159	385	177
	38	260	351	235	407
	39	126	46	103	70

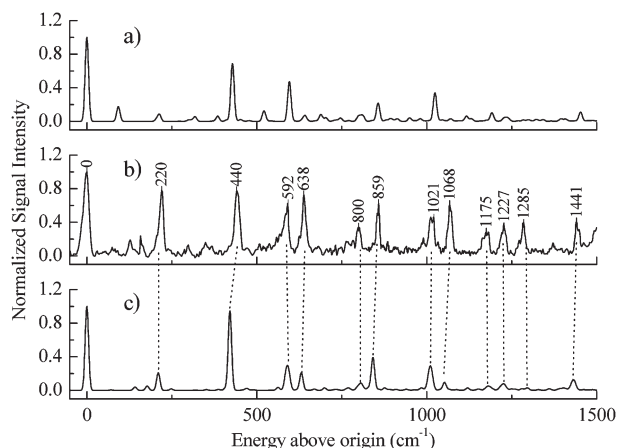


Fig. 3 Comparison between calculated and experimental spectra: (a) spectrum calculated at the DFT/TD-DFT level with the TZVP basis set; (b) experimental spectrum; (c) spectrum calculated at the MP2/CC2 level with the TZVP basis set. All the spectra are normalized to the 0–0 band intensity. Spectra (a) and (c) are obtained by convolution of the stick spectra obtained after the Franck–Condon calculations with a Gaussian function of 10 cm^{−1} width.

presented in Fig. 3 where the experimental spectrum is compared with calculated spectra obtained in using either MP2/CC2(TZVP) calculations (lower panel) or DFT/TD-DFT(TZVP) calculations (upper panel). It can be seen that the CC2 calculations seem in better agreement than the DFT calculations as shown by the assignments given in Table 5. The most active mode, mode 26 calculated at 421 cm^{−1} in the excited state, occurs in one or two quanta and in combination bands and corresponds to a deformation of the molecule involving the opening of the C₂C₁C₆ and C₃C₄C₅ angles, and a bending of the CHOH group with respect to the ring, which are the coordinates that differ the most between ground and excited state geometry.

Discussion

Assignment of the spectrum

The experimental spectrum shows well structured vibronic bands with an underlying background and increasing spectral congestion as energy increases. The most stable isomers correspond to protonation on the carbonyl oxygen, with the *cis* isomer being 0.08 eV more stable than the *trans* isomer. The *cis* isomer is also the main one observed in the IR study, with a possible but only minor contribution of the *trans* isomer.¹⁶ The ground and excited state structures are close in the *cis* isomer and the first band experimentally observed at 2.91 eV is assigned to the 0–0 band, the adiabatic energies calculated with different basis sets being all within 0.3 eV of this experimental value. The *trans* isomer may contribute to the spectral congestion observed in the spectrum at higher energy. In particular the rise of the signal around 25 700 cm^{−1} (*i.e.* 0.29 eV higher than the band origin) could correspond to the onset of the *trans* isomer transition. The other isomers with protonation on a carbon atom of the aromatic ring are all much less stable than the *cis* isomer, which however does not exclude their presence, since these protonated species may be formed in the high temperature plasma discharge and trapped

Table 5 Calculated Franck–Condon factors and assignment of the experimental spectrum

Calculated frequency	Franck–Condon factor/1000	Experimental frequency	Experimental intensity	Assignment
0.0	100	0.0	100	0_0^0
142	4	127	20	39_0^2
177	5.5	157	24	37_0^1
210	23	220	75	27_0^1
421	90	440	78	26_0^1
588	13	592	60	24_0^1
631	22	638	70	$27_0^1 26_0^1$
804	2.5	800	34	$34\%(27_0^1 25_0^1) + 33\%(23_0^1) + 33\%(37_0^1 27_0^1)$
841	39	859	61	26_0^2
1014	16.5	1021	45	$25_0^1 26_0^1$
1053	9.5	1068	58	$26_0^2 27_0^1$
1181	3	1175	27	$24_0^1 25_0^1$
1228	4.5	1227	35	$23_0^1 26_0^1$
1296	3	1285	34	$80\%(26_0^1 38_0^2) + 20\%(26_0^1 38_0^1 34_0^1)$
1429	6	1441	35	$26_0^2 24_0^1$

by rapid cooling in the jet. Isomers C_2 , C_3 and C_4 are not expected to contribute to the spectrum because their allowed transition is higher in energy (around 3.5 eV), but isomer C_1 has a very strongly allowed transition at lower energy (2.32 eV) and could contribute to observed spectrum. For this C_1 isomer, excitation leads to important geometry changes, with the C_1 carbon atom coming out-of-plane, as in protonated benzene.²² The excitation spectrum is thus expected to be structureless in the energy region between the calculated adiabatic and vertical transition energy and may be responsible for the background underlying the vibronic bands.

Although the harmonic frequencies are issued from an excited state calculation, the agreement with experiment is surprisingly good. For low frequencies, the difference between experimental and calculated frequencies is of the order of 10%, for higher energy (more than 500 cm^{-1}) and combination bands, the difference is less than 2%, which is quite good. The discrepancy in band intensities between the calculated and observed spectra is more important. In particular, the bands involving mode 27 (in-plane bending of the CHOH group) are too weak as compared to the bands involving mode 26. It should be pointed out that the experimental spectrum is not directly the absorption spectrum, but a photofragmentation spectrum for which the molecule has to break apart before we can observe something. Mode-specific internal conversion or intersystem crossing can influence the observed spectrum. It should be noted that this experimental difficulty is common to most of the detection schemes (MPI, fluorescence, phosphorescence) used for cold molecules in the gas phase. However the most probable reason for the discrepancies in the band intensities is the laser saturation effect that we are unable to suppress at the moment.

Electronic structure: comparison with the neutral molecule

The main effects of protonation are to suppress the $n\pi^*$ state and to shift considerably down the $\pi\pi^*$ transition energy.

(a) Lowering of the $\pi\pi^*$ state energy. The most drastic effect of protonation on the excited state is the lowering of the energy of the $\pi\pi^*$ state by 1.4 eV but this strong shift is not

accompanied by an important change in geometry between the ground and excited states, as demonstrated from the observation of a strong 0–0 transition in the experimental spectrum. Such a behavior had not been observed in other protonated molecules known at the present time. In the case of protonated amino acids,^{23,24} the S_1 – S_0 transition energy is mostly unchanged. On the other hand, in the case of the protonated benzene dimer, the large red shift observed compared to the neutral benzene dimer molecule leads to a broad absorption spectrum⁵⁰ with a large geometry change due to out-of-plane deformation of the protonated benzene ring.

The lowering of the $\pi\pi^*$ as compared to the neutral molecule indicates that the proton affinity is higher in the excited state than the ground state.⁶ There is no obvious explanation for the difference in the $\pi\pi^*$ state energy between the protonated molecule and the neutral form. As shown in Fig. 4, the orbitals involved in the electronic transitions are quite similar.

The charge analysis shows that the excitation of protonated benzaldehyde to the $\pi\pi^*$ singlet state involves a charge transfer of $-0.35q$ from the ring to the COH part,²⁷ the HCOH group becoming less positively charged than the aromatic part of the molecule, which is linked to the lengthening of the C_1C_7 bond from 1.39 Å in the ground state to 1.486 Å in the excited state. The decrease of the $\pi\pi^*$ state energy may be linked to this partial charge transfer in the electronic transition.

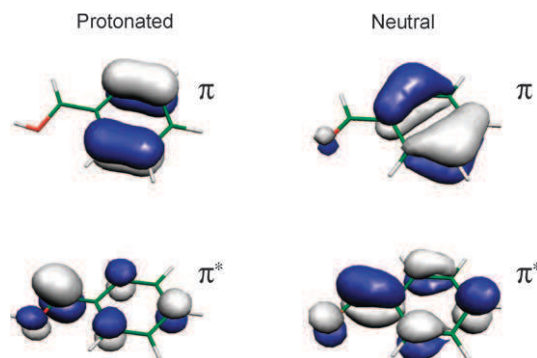


Fig. 4 Molecular orbitals involved in the $\pi\pi^*$ transition in both the protonated and the neutral benzaldehyde.

(b) Disappearance of the $n\pi^*$ states. In the protonated molecule, the attachment of the proton to the oxygen atom stabilizes the n orbital on the oxygen by 10 eV from -11.7 eV in the neutral molecule to -21.1 eV in the protonated species. The charge distribution calculated (see the ESI†) on this OH group is $-0.69q$ on the oxygen atom and $+0.54q$ on the hydrogen atom, and the positive charge is mainly located on the C_7H_8 bond ($0.84q$) and on the benzene ring ($+0.31q$). The charge distribution on the hydroxyl group of protonated benzaldehyde is very similar to the charge distribution of phenol or phenyl alcohol.

The calculated frequency of the OH vibration (3740 cm^{-1}) is close to the OH frequency of phenol (calculated at 3830 cm^{-1}). The OH bond in protonated benzaldehyde is comparable to the OH bond in neutral phenol and as in phenol the $n\pi^*$ state is expected to be higher in energy than the $\pi\pi^*$ state.

(c) Coupling to the triplet. As seen in Table 2, the energy gap between the lowest triplet and singlet states in the protonated and in the neutral molecule is quite similar. Thus one would expect the intersystem crossing efficiency to be similar in both molecules. However it should be mentioned that in the experiment here the ions trapped in the lowest triplet states are not likely to be detected. The fragmentation time measurement indicates that the molecules observed in the present experiment break in less than 30 ns. If the molecules were trapped in the lowest triplet state, the S_1-T_1 energy gap being 0.55 eV (see Table 2), the internal energy would be too low to lead to a fast fragmentation. The molecules observed fragment rapidly and either they undergo fast internal conversion from S_1 to the ground state or the fragmentation is due to multiphoton absorption in singlet or triplet states.

Following Molina *et al.*,²⁸ we checked if, as in the neutral molecule, there is an inversion of the S_1/T_2 energy between the vertical excitation (S_0 optimized geometry) and the S_1 optimized geometry. In our calculation we do not find this inversion for the neutral molecule (S_1 and T_2 have nearly the same energy at the ground state geometry) but this inversion is found for the protonated molecule. It probably implies that there is a conical intersection (CI) following the geometry change between S_0 geometry and the S_1 geometry. Thus if a conical intersection is the correct explanation for the efficient intersystem crossing in the neutral molecule, ISC should also be efficient in the protonated species. It would be interesting to search for the ISC process in the protonated system by pump/probe experiments.

Conclusion

We have presented here the first vibrationally resolved electronic spectrum of protonated benzaldehyde. This brings an important contribution to the knowledge of the excited state properties of protonated aromatic molecules. Indeed many protonated aromatic molecules (benzene, tryptophan, adenine) exhibit short-lived excited states with broad structureless spectra while others (tyrosine, phenylalanine) exhibit sharp and well structured spectra and longer lived excited states. Obviously benzaldehyde belongs to the second category and the general rules governing excited state lifetimes

in protonated aromatic molecules have to be established. The other important observation is the strong spectral shift induced by the presence of the proton on the molecular transition, which is in strong contrast with what has been observed on previous systems like the protonated aromatic amino acids.

Acknowledgements

This work has been supported by the University Paris-Sud 11 (PPF Applications of lasers in physical chemistry and biomedical photonics), by the ANR research grant (NT05-1 44224), and the procope 17832NK program. I. A. thanks the Atomic Energy Commission of Syria for financial support. R. O. thanks Dr Tabrizchi and the Isfahan University of Technology for his grant. We thank Dr Anne Zehnacker-Rentien for fruitful discussions.

References

- 1 M. B. Smith and J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 5th edn, 2001.
- 2 A. Kiendler and F. Arnold, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 2979–2984.
- 3 S. Pasquiers, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, 2004, **28**, 319–324.
- 4 S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech and G. Lombardi, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2004, **7**, 108–115.
- 5 B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3136.
- 6 B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3214.
- 7 N. Solca and O. Dopfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9520–9521.
- 8 N. Solca and O. Dopfer, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 769–772.
- 9 N. Solca and O. Dopfer, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 10470–10482.
- 10 N. Solca and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 191.
- 11 N. Solca and O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 3628.
- 12 N. Solca and O. Dopfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1421.
- 13 O. Dopfer, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2003, **22**, 437.
- 14 O. Dopfer, *J. Phys. Org. Chem.*, 2006, **19**, 540–551.
- 15 O. Dopfer, J. Lemaire, P. Maitre, B. Chiavarino, M. E. Crestoni and S. Fornarini, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **249–250**, 149–154.
- 16 B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, O. Dopfer, J. Lemaire and P. Maitre, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9352–9360.
- 17 H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martenichard, G. Gregoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat and J. A. Fayeton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 394–398.
- 18 G. Gregoire, B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvét, *Eur. Phys. J. D*, 2009, **51**, 109–116.
- 19 V. Lepere, B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, V. J. Picard, C. Jouvét, P. Carcabal, I. Nielsen, C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire and A. Fujii, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134313.
- 20 G. Gregoire, C. Jouvét, C. Dedonder and A. L. Sobolewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6223–6231.
- 21 G. Gregoire, C. Jouvét, C. Dedonder and A. L. Sobolewski, *Chem. Phys.*, 2006, **324**, 398–404.
- 22 M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvét and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5865–5873.
- 23 J. A. Stearns, M. Guidi, O. V. Boyarkin and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 154322.
- 24 J. A. Stearns, M. Mercier, C. Seaiby, M. Guidi, O. V. Boyarkin and T. R. Rizzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11814–11820.
- 25 B. S. Freiser, R. L. Woodin and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 6893–6894.
- 26 Y. K. Lau and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7452–7453.
- 27 I. Antol, M. Eckert-Maksic and M. Klessinger, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2003, **664–665**, 309–317.
- 28 V. Molina and M. Merchan, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3745–3751.
- 29 O. Desyatnyk, L. Pszczolkowski, S. Thorwirth, T. M. Krygowski and Z. Kisiel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1708–1715.

- 30 C. R. Silva and J. P. Reilly, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7934–7942.
- 31 Y. Nibu, D. Sakamoto, T. Satho and H. Shimada, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **262**, 615–620.
- 32 C. R. Silva and J. P. Reilly, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17111–17123.
- 33 M. Kiritani, T. Yoshii, N. Hirota and M. Baba, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11265–11268.
- 34 O. Sneh and O. Cheshnovsky, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 7154–7164.
- 35 E. Villa, A. Amirav, W. Chen and E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **147**, 43–48.
- 36 H. Abe, S. Kamei, N. Mikami and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**, 217–220.
- 37 S. T. Park, J. S. Feenstra and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 174707.
- 38 J. S. Feenstra, S. T. Park and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 221104.
- 39 S. H. Lee, K. C. Tang, I. C. Chen, M. Schmitt, J. P. Shaffer, T. Schultz, J. G. Underwood, M. Z. Zgierski and A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 8979–8991.
- 40 C. Juvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 1759–1764.
- 41 C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, M. Richard-Viard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 2828–2836.
- 42 C. Juvet, C. Lardeux-Dedonder and D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **156**, 569–572.
- 43 B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, C. Juvet, P. Carcabal and G. Gregoire, *Chem. Phys.*, 2008, **347**, 324–330.
- 44 R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn and C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **162**, 165–169.
- 45 TURBOMOLE V6.0 2009, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE GmbH.
- 46 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- 47 F. Duschinsky, *Acta Physicochim. U. S. S. R.*, 1937, 551.
- 48 A. Peluso, F. Santoro and G. DelRe, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **63**, 233–244.
- 49 R. Borrelli and A. Peluso, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 8437–8448.
- 50 S. Chakraborty, R. Omidyan, I. Alata, I. B. Nielsen, C. Dedonder, M. Broquier and C. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11091–11097.

Supplementary material

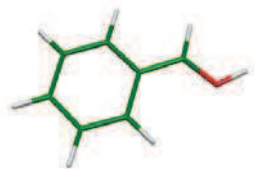
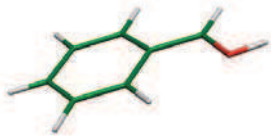
This supplementary material section contains 3 tables:

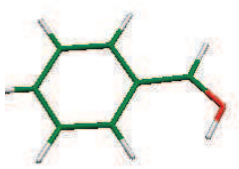
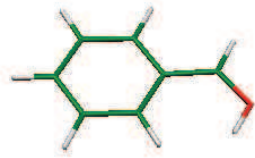
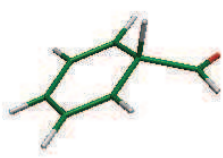
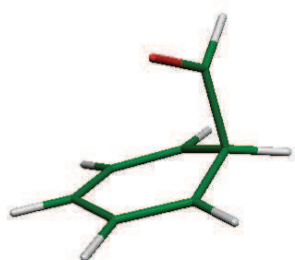
SM1: Optimized geometry of the different protonated benzaldehyde isomers in their ground and first excited states. The last part of the table gives the geometry of neutral benzaldehyde with the same CC2/ cc-pVDZ calculation.

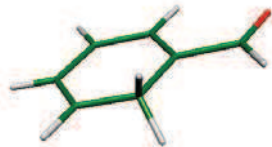
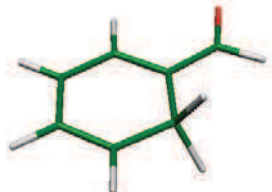
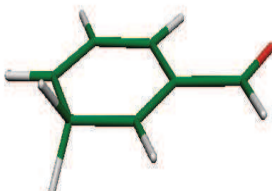
Table SM2: Representation of the ground state vibrational modes of protonated benzaldehyde

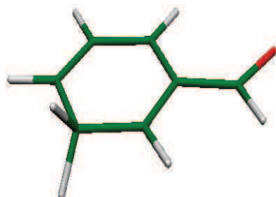
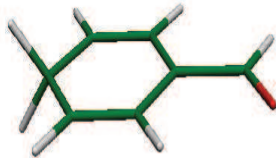
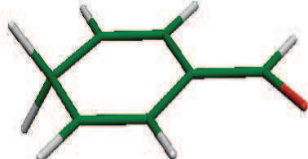
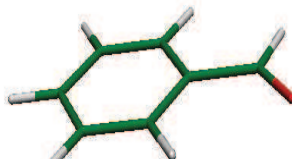
Table SM3: Charge distribution in the ground and first excited states of the most stable protonated benzaldehyde isomer.

Table SM1: Optimized geometry of the different protonated benzaldehyde isomers in their ground and first excited states. The last part of the table gives the geometry of neutral benzaldehyde with the same CC2/ cc-pVDZ calculation.

	xyz coordinate				geometry
	1. cis C ₆ H ₅ CHOH ⁺ (0.0 eV)				
S ₀ cc-pVDZ	C	-0.01076	-1.10555	0.00005	
	C	1.34172	-1.35414	0.00001	
	C	2.24971	-0.28414	-0.00004	
	C	1.81390	1.04437	-0.00001	
	C	0.46233	1.31393	0.00005	
	C	-0.46950	0.24054	0.00003	
	C	-1.82798	0.56013	-0.00002	
	O	-2.74213	-0.35791	-0.00005	
	H	-2.14839	1.60083	-0.00005	
	H	-0.72511	-1.91831	0.00011	
	H	1.70875	-2.37191	0.00001	
	H	3.31289	-0.49315	-0.00011	
	H	2.53320	1.85234	-0.00003	
	H	0.10724	2.33784	0.00013	
	H	-3.64902	-0.00840	-0.00008	
S ₁ cc-pVDZ	C	-0.01076	-1.10555	0.00005	
	C	1.34172	-1.35414	0.00001	
	C	2.24971	-0.28414	-0.00004	
	C	1.81390	1.04437	-0.00001	
	C	0.46233	1.31393	0.00005	
	C	-0.46950	0.24054	0.00003	
	C	-1.82798	0.56013	-0.00002	
	O	-2.74213	-0.35791	-0.00005	
	H	-2.14839	1.60083	-0.00005	
	H	-0.72511	-1.91831	0.00011	
	H	1.70875	-2.37191	0.00001	
	H	3.31289	-0.49315	-0.00011	
	H	2.53320	1.85234	-0.00003	
	H	0.10724	2.33784	0.00013	
	H	-3.64902	-0.00840	-0.00008	

	2. trans C₆H₅CHOH⁺ (0.05 eV)				
S₀ cc-pVDZ	C	0.01165	-1.12935	0.00001	
	C	1.38809	-1.35282	0.00001	
	C	-0.46921	0.21139	-0.00004	
	C	0.43440	1.31209	-0.00000	
	C	1.81074	1.06814	-0.00005	
	C	2.28296	-0.25843	0.00003	
	C	-1.85316	0.53575	0.00009	
	H	-2.17432	1.58595	0.00035	
	O	-2.85146	-0.27773	-0.00004	
	H	-0.66779	-1.99025	0.00000	
	H	1.77599	-2.37540	0.00010	
	H	0.04747	2.33706	-0.00002	
	H	2.51661	1.90338	-0.00004	
	H	3.36162	-0.44772	0.00002	
	H	-2.56205	-1.21347	-0.00029	
S₁ cc-pVDZ	C	0.01090	-1.06115	0.00073	
	C	1.44143	-1.32700	0.00019	
	C	-0.51723	0.25024	0.00030	
	C	0.43507	1.29111	0.00012	
	C	1.86357	1.02918	-0.00027	
	C	2.37948	-0.28676	-0.00021	
	C	-1.94441	0.56438	0.00026	
	H	-2.29367	1.60217	0.00126	
	O	-2.93825	-0.33969	-0.00080	
	H	-0.65129	-1.93724	0.00176	
	H	1.76268	-2.37495	0.00015	
	H	0.09765	2.33548	0.00035	
	H	2.53937	1.89254	-0.00067	
	H	3.45474	-0.48042	-0.00057	
	H	-2.58850	-1.24931	-0.00247	
	3. [C₆H₆CHO]⁺, protonation on C₁ (1.36 eV)				
S₀ cc-pVDZ	C	-1.09568	0.38555	-0.02956	
	C	-1.38711	-0.01053	1.26684	
	C	-0.32432	-0.31828	2.15109	
	C	1.03506	-0.21449	1.77138	
	C	1.34787	0.19813	0.48333	
	C	0.29047	0.52035	-0.47358	
	C	0.52992	-0.12519	-1.93555	
	O	-0.38506	-0.38883	-2.66068	
	H	1.60948	-0.24282	-2.17796	
	H	-1.89212	0.58038	-0.75696	
	H	-2.42335	-0.11255	1.60085	
	H	-0.56394	-0.65829	3.16606	
	H	1.82444	-0.46284	2.48610	
	H	2.39547	0.29030	0.16956	
	H	0.44082	1.58781	-0.79122	
S₁ cc-pVDZ	C	-0.95490	1.04336	-0.14843	
	C	-1.35306	0.22285	0.88832	
	C	-0.40565	-0.58263	1.62003	
	C	0.97918	-0.43600	1.38312	
	C	1.46127	0.35829	0.33537	
	C	0.47191	0.92812	-0.65070	
	C	0.46088	-0.28082	-1.55713	
	O	-0.59418	-1.03457	-1.51629	
	H	1.28555	-0.62977	-2.21062	

	H	-1.64595	1.71982	-0.66318	
	H	-2.40261	0.22811	1.20278	
	H	-0.75925	-1.23392	2.42566	
	H	1.69699	-0.91002	2.06223	
	H	2.53244	0.51512	0.16558	
	H	0.86383	1.79927	-1.20471	
	4. [C₆H₆CHO]⁺ protonation on C₂(1.32 eV)				
S ₀ cc-pVDZ	C	-0.08976	-1.08442	-0.00004	
	C	1.29602	-1.36643	0.00030	
	C	2.28671	-0.35133	-0.00000	
	C	1.89083	0.97726	-0.00073	
	C	0.46443	1.33739	0.00036	
	C	-0.51695	0.23911	0.00008	
	C	-2.00119	0.53380	0.00016	
	O	-2.81505	-0.37246	-0.00035	
	H	-2.28999	1.60936	0.00059	
	H	-0.83316	-1.88773	-0.00011	
	H	1.61937	-2.41498	0.00051	
	H	3.34621	-0.62147	-0.00023	
	H	2.63380	1.78332	-0.00129	
	H	0.26140	2.02348	-0.85781	
	H	0.26345	2.01942	0.86251	
S ₁ cc-pVDZ	C	-0.07950	-1.09157	0.00005	
	C	1.29558	-1.39912	-0.00033	
	C	2.26781	-0.35362	-0.00019	
	C	1.88250	0.97657	0.00029	
	C	0.45303	1.40547	0.00057	
	C	-0.51314	0.25114	0.00049	
	C	-1.91417	0.49661	0.00075	
	O	-2.89576	-0.35146	0.00081	
	H	-2.31955	1.53937	0.00092	
	H	-0.82435	-1.89891	-0.00002	
	H	1.61379	-2.44763	-0.00070	
	H	3.33243	-0.60896	-0.00044	
	H	2.64319	1.76687	0.00042	
	H	0.28704	2.06991	-0.87727	
	H	0.28721	2.06966	0.87862	
	5. [C₆H₆CHO]⁺ protonation on C₃ (1.29 eV)				
S ₀ cc-pVDZ	C	-1.05543	0.06057	-0.00005	
	C	-1.39616	-1.31019	0.00017	
	C	-0.37754	-2.25286	0.00003	
	C	1.03429	-1.84035	-0.00025	
	C	1.31912	-0.39706	0.00017	
	C	0.28826	0.52596	0.00016	
	C	0.53130	2.02171	0.00019	
	O	-0.39582	2.80597	-0.00025	
	H	1.60014	2.33521	0.00061	
	H	-1.84475	0.82443	-0.00022	
	H	-2.44621	-1.61505	0.00021	
	H	2.36614	-0.06676	0.00017	
	H	1.55861	-2.32585	-0.85872	
	H	1.55964	-2.32696	0.85689	
	H	-0.60787	-3.32486	-0.00003	

S ₁ cc-pVDZ	C	-1.16829	0.06452	-0.00007	
	C	-1.39103	-1.34011	0.00005	
	C	-0.34226	-2.24255	0.00007	
	C	1.10744	-1.83551	-0.00013	
	C	1.30355	-0.35350	0.00007	
	C	0.19307	0.50869	0.00003	
	C	0.53045	1.88232	0.00008	
	O	-0.31450	2.89842	-0.00006	
	H	1.58157	2.24820	0.00023	
	H	-1.99176	0.78705	-0.00010	
	H	-2.42033	-1.71418	0.00013	
	H	2.32254	0.05699	0.00019	
	H	1.64135	-2.27528	-0.87291	
	H	1.64169	-2.27559	0.87226	
	H	-0.55866	-3.31783	0.00018	
	6. [C ₆ H ₆ CHO] ⁺ protonation on C ₄ (1.31 eV)				
S ₀ cc-pVDZ	C	-0.08749	0.00017	1.09303	
	C	1.26687	0.00050	1.38442	
	C	2.26653	-0.00039	0.30607	
	C	1.77647	0.00023	-1.07969	
	C	0.41680	0.00010	-1.34527	
	C	-0.50122	0.00019	-0.26329	
	C	-1.99637	0.00007	-0.54022	
	O	-2.79710	-0.00034	0.37715	
	H	-2.29520	0.00041	-1.61197	
	H	-0.85322	0.00045	1.87439	
	H	1.61653	0.00046	2.42348	
	H	0.04558	0.00020	-2.37540	
	H	2.50788	0.00011	-1.89621	
	H	2.96729	-0.85922	0.45014	
	H	2.97350	0.85275	0.45115	
S ₁ cc-pVDZ	C	-0.07751	-0.00000	1.11874	
	C	1.27239	-0.00064	1.39148	
	C	2.29492	-0.00106	0.30856	
	C	1.76510	-0.00072	-1.08312	
	C	0.41026	-0.00010	-1.34757	
	C	-0.51584	0.00024	-0.25271	
	C	-1.92638	0.00064	-0.53793	
	O	-2.91026	0.00095	0.28747	
	H	-2.29542	0.00073	-1.59425	
	H	-0.81728	0.00027	1.92772	
	H	1.61682	-0.00089	2.43269	
	H	0.04531	0.00009	-2.38104	
	H	2.48093	-0.00101	-1.91382	
	H	2.98148	-0.86829	0.44572	
	H	2.98234	0.86547	0.44583	
	7. Neutral benzaldehyde				
S ₀ cc-pVDZ	C	-0.02701	-1.09394	0.00021	
	C	1.35087	-1.34749	-0.00001	
	C	2.26640	-0.27692	-0.00008	
	C	1.80229	1.05004	-0.00018	
	C	0.42181	1.30733	0.00020	
	C	-0.49194	0.23655	0.00010	
	C	-1.95673	0.51008	0.00004	
	O	-2.81904	-0.35588	-0.00019	
	H	-2.22571	1.59802	0.00018	

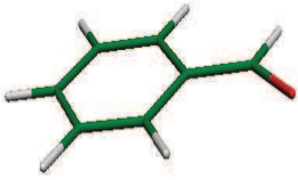
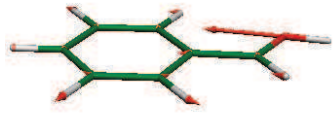
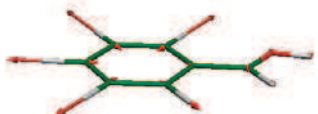
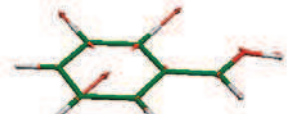
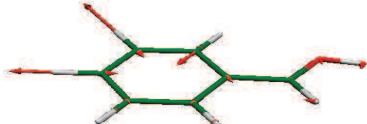
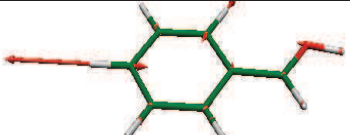
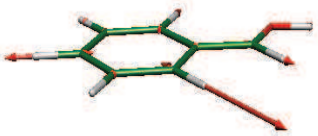
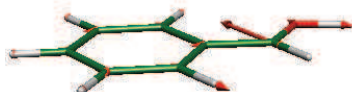
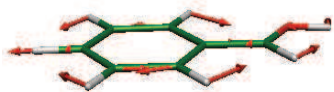
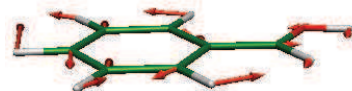
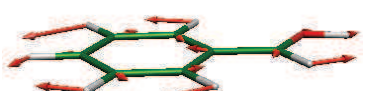
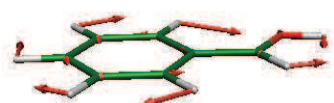
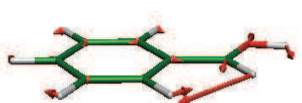
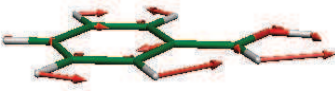
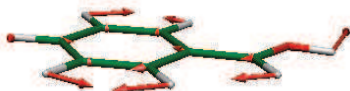
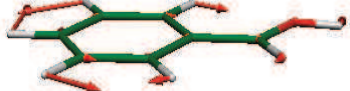
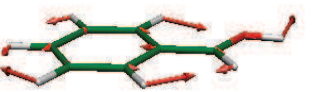
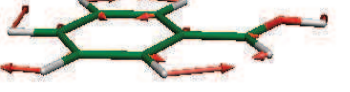
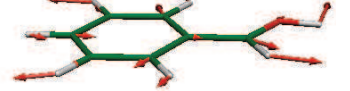
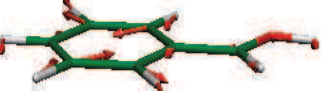
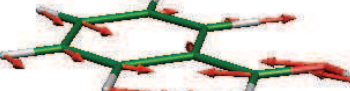
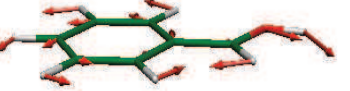
	H	-0.76067	-1.90616	0.00005	
	H	1.71852	-2.37897	0.00002	
	H	3.34286	-0.47834	-0.00029	
	H	2.51620	1.88013	-0.00009	
	H	0.04886	2.33863	-0.00014	
S ₁ cc-pVDZ	C	-0.01784	-1.10845	0.00013	
	C	1.34777	-1.34152	0.00003	
	C	2.26804	-0.27769	-0.00008	
	C	1.78997	1.04859	-0.00006	
	C	0.43292	1.31471	0.00004	
	C	-0.51742	0.23905	0.00008	
	C	-1.89022	0.51448	-0.00004	
	O	-2.88669	-0.30898	-0.00017	
	H	-2.24735	1.56667	-0.00009	
	H	-0.72015	-1.94350	0.00021	
	H	1.71242	-2.37219	0.00005	
	H	3.34116	-0.47652	-0.00017	
	H	2.49859	1.88084	-0.00013	
	H	0.07553	2.34760	0.00004	

Table SM2: Representation of the ground state vibrational modes of protonated benzaldehyde

a' modes					
1		2		3	
4		5		6	
7		8		9	
10		11		12	
13		14		15	

16		17		18	
19		20		21	
22		23		24	
25		26		27	

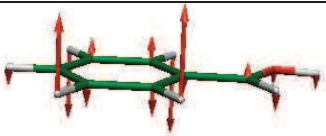
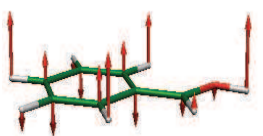
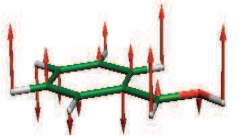
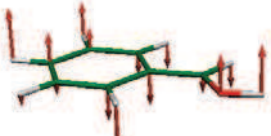
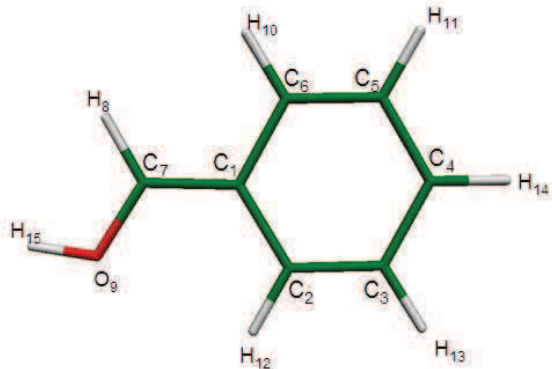
a'' modes					
28		29		30	
31		32		33	
34		35		36	
37		38		39	

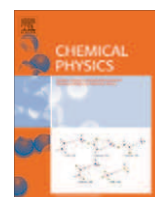
Table SM3: Charge distribution in the ground and first excited states of the most stable protonated benzaldehyde isomer.

Cis C ₆ H ₅ CHOH ⁺		S ₀	S ₁	Geometry
Ring	C1	-0.292	-0.269	
	C2	-0.058	-0.009	
	C3	-0.264	-0.047	
	C4	-0.028	-0.287	
	C5	-0.271	-0.023	
	C6	-0.063	-0.038	
	H10	0.245	0.250	
	H11	0.260	0.255	
	H12	0.261	0.262	
	H13	0.261	0.256	
	H14	0.257	0.259	
	Sum	0.310	0.608	
	Transferred Charge	+0.298		
CHOH group	C7	0.616	0.381	
	H8	0.224	0.198	
	O9	-0.691	-0.715	
	H15	0.540	0.529	
	Sum	0.690	0.392	
	Transferred Charge	-0.298		



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphys

Protonated salicylaldehyde: Electronic properties

Ivan Alata^{a,d}, Reza Omidyan^{a,c}, Michel Broquier^{a,b}, Claude Dedonder^{a,b,*}, Christophe Jouvét^{a,b}^a CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris Sud)/LUMAT – FR 2764, Bât. 106, Univ. Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France^b Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS (UMR 8214), Bât. 210, Univ. Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France^c Department of Chemistry, University of Isfahan, 81746-73441 Isfahan, Iran^d Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 12 July 2011

Keywords:

Protonated molecules

Salicylaldehyde

Photo-fragmentation

Spectroscopy

ABSTRACT

The excitation spectrum of protonated salicylaldehyde has been recorded in the 20,800–22,400 cm^{−1} region (480–450 nm). The first excited state of protonated salicylaldehyde is a $\pi\pi^*$ state, largely red shifted as compared to the $\pi\pi^*$ transition of its neutral analogue. Like protonated benzaldehyde and in contrast to some other protonated aromatic molecules such as benzene or tryptophan in which the excited state dynamics is so fast that no vibrational structure can be observed, the vibrational bands are well resolved and assigned. This molecule has many low energy isomers and the simulations of the electronic spectrum via *ab initio* excited state optimizations and Franck–Condon calculations are precise enough to assign the observed electronic spectrum to one of the isomers.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Up to now, there is only scarce data on the geometric and electronic structure as well as on the dynamics of isolated protonated organic molecules (AH⁺) [1–3] with the notable exception of the ground state structure of small simple protonated ions, some of which have been detected in the interstellar media (such as H₃⁺, HCO⁺, HN₂⁺ ...) [4–13]. The reason is mainly related to the difficulties encountered in the production of high concentrations of these reactive species in the gas phase, which are required to probe their properties by spectroscopy. Recent advances in the development of efficient ion sources and sensitive IR spectroscopic detection and ion trapping techniques have allowed substantial progress in the characterization of the geometric structure of isolated and microsolvated AH⁺ ions in the gas phase [14–18].

We recently investigated the protonated benzene dimer and small protonated polycyclic aromatic molecules and their excitation spectra are strongly red shifted as compared to the excitation spectra of their neutral analogues. *Ab initio* calculations show that this shift is due to the charge transfer character of the first excited state [19–21].

We have also recorded a well-resolved vibronic spectrum for the first excited state of protonated benzaldehyde [20], which is also strongly red shifted as compared to the $\pi\pi^*$ state of its neutral analogue. High level *ab initio* calculations predicted that the

optimized geometry of the first electronic excited state of protonated benzaldehyde (S₁, $\pi\pi^*$ state) is very similar to the ground state equilibrium geometry (S₀) in agreement with the experimental spectrum that presents a strong 0–0 transition. The excited state also has some charge transfer character and this has been tested experimentally by measuring a large shift of the electronic transitions in complexes with N₂ and Ar [22].

In the present work, the properties of protonated salicylaldehyde (2-hydroxybenzaldehyde), an aromatic species with two functional groups, an aldehyde group (CHO as in benzaldehyde) and a hydroxyl group (OH as in phenol), have been investigated experimentally and theoretically with *ab initio* calculations. Neutral salicylaldehyde is a prototypical molecule with intramolecular hydrogen bonding involving the carbonyl and the hydroxyl groups, which exhibits an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction. The intramolecular proton transfer reaction in the lowest singlet states (S₀, S₁ and S₂) has been extensively investigated by experimental [23–28], and theoretical methods [29–31].

The potential energy surfaces of the electronic ground state, $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ excited singlet states of salicylaldehyde have been explored using CASSCF and CASPT2 electronic structure theory. For the S₁–S₀ ($\pi\pi^*$) adiabatic transition, energies of 3.22 and 3.68 eV have been calculated using the CASPT2 and TDDFT methods, respectively [32]. It was theoretically verified that the excited state proton transfer reaction in the first $\pi\pi^*$ state of neutral salicylaldehyde is barrier free. Also, a non-radiative decay channel that strongly depends on the temperature competes with the ESIPT. Furthermore, the potential energy (PE) curves for the

* Corresponding author at: CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris Sud)/LUMAT – FR 2764, Bât. 106, Univ. Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France.

E-mail address: claudededonder-lardeux@u-psud.fr (C. Dedonder).

intramolecular proton transfer in the ground (GS IPT) and excited (ESIPT) states of salicylaldehyde have been studied using DFT-B3LYP/6-31G(d) and TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) methods, demonstrating that intramolecular proton transfer is not possible in the ground state [33].

Migani et al. [34] reported how the photostability of salicylaldehyde depends on an extended conical intersection associated with a manifold of decay paths and Modelli et al. [35] showed that the most stable conformer of salicylaldehyde is characterised by intramolecular hydrogen bonding which causes significant geometrical variations and, in particular, a lengthening of the C=O double bond.

As we will see, protonated salicylaldehyde has many conformers obtained by rotation of the aldehyde group around the CC bond and the Cis–Trans position of the hydroxyl group with respect to the aldehyde group. This molecule is then a good choice to test whether *ab initio* calculations are sensitive enough to assign unambiguously the observed spectrum to a given isomer.

2. Experimental details

Protonated salicylaldehyde is produced in a pulsed high voltage electrical discharge source coupled to a pulsed nozzle (general valve) of 300 μm diameter. The discharge is produced 2.5 mm downstream from the nozzle between two electrodes as in previous studies [36–38]. The gas mixture consists of 50% of He and 50% of H_2 seeded with salicylaldehyde vapor at about 60 °C, the protonated species being obtained only in presence of H_2 . The typical backing pressure is about 4 bars while the pressure in the source chamber is 1×10^{-5} mbar, and in the TOFMS chamber it is 2×10^{-6} mbar. The expanding molecular beam containing the ions is collimated by a 1 mm diameter skimmer 10 cm downstream from the nozzle orifice. The collimated ion beam is then passed into a second differentially pumped chamber.

The ions produced in the source chamber are extracted with pulsed voltages into a reflectron time of flight mass spectrometer, perpendicularly to the molecular beam axis. A reasonably good mass resolution ($m/\Delta m > 400$) is achieved with a field free flight distance of 157 cm before the reflectron mirror and the protonated species can be well separated from the radical cations. The photo-fragmentation of the ions is carried out just before the reflectron plates with a 10 Hz, nanosecond OPO laser (Euroscan) pumped with the third harmonic (355 nm) of the Nd^{3+} :YAG laser (Quantel YG981C). The OPO laser delivers a tunable wavelength range from 413 to 670 nm with an output power in the range of 1–15 mJ. The laser is mildly focused to interact with the ion bunch in the interaction region located just before the reflectron mirror and the laser spot is typically 1 mm^2 . In these conditions the power dependence of the signal shows that there is some saturation of the signal (power dependence around 0.5), but the signal cannot be obtained with lower laser energy.

The time of flight mass spectrometer is used in the current experimental set up to detect the neutral fragments on the detector located directly behind the reflector mirror. To record the spectrum, neutral fragments are monitored on a 28 mm diameter MCP as a function of laser wavelength. The signal from the MCP detectors is sent to the digitizing storage oscilloscope interfaced to a PC.

The neutral fragments may be coming from two fragmentation sources: one is laser photo-fragmentation of mass selected ions and the other is collisional fragmentation during the time of flight. To discriminate the neutral fragments produced by collision from those produced by the laser, the parent ions are accelerated to 2 kV in the 2 cm long interaction region. The neutral fragments produced by the laser have the same kinetic energy as the parent

ions and are faster than the ones produced by collisions in the time of flight so they can be easily differentiated. The interaction region is very short so that the number of neutrals produced by collisions in this region can be neglected.

3. Calculations

Ab initio and DFT calculations have been performed with the TURBOMOLE program package [39], making use of the resolution-of-the-identity (RI) approximation for the evaluation of the electron-repulsion integrals [40]. The equilibrium geometry of the protonated salicylaldehyde ground electronic state (S_0) has been determined at both the MP2 (Moller–Plesset second order perturbation theory) and DFT-B3LYP levels. Excitation energies and equilibrium geometry of the lowest excited singlet state (S_1) have been determined at the RI-CC2 level. The CC2 method was chosen because it gives reasonable results for medium size closed shell molecules for a moderate computational time [41]. Besides it allows excited state geometry optimization more easily than the CASPT2 method. Calculations were performed with a few basis sets: the correlation-consistent polarized valence double-zeta basis set (cc-pVDZ), the aug-cc-pVDZ [42] and the TZVP basis set have been used to test the calculation sensitivity to the basis sets.

For some isomers, the excited state optimization does not converge, in particular when the optimization leads to a strong change in geometry. It often corresponds to cases where the energy gap between the ground and excited state becomes very small, suggesting a conical intersection that cannot be calculated at the level of theory used here. Such cases are denoted “not converged” in Table 1.

The vibrational frequencies in both of the ground and the first excited states were calculated at the MP2 and CC2 level respectively with the TZVP and cc-pVDZ basis sets for the most relevant isomers. Based on the frequency calculations, a Franck–Condon analysis was done with the Duschinsky transformation method [43] using a code developed by Peluso and co-workers [44,45].

4. Results

4.1. Experimental

The fragmentation spectrum of protonated salicylaldehyde in the 20,800–22,400 cm^{-1} region (480–450 nm) is shown in Fig. 1. The laser wavelength was scanned further to the red up to 500 nm but no signal was detected at wavelengths longer than 477.48 nm (2.60 eV), the first vibronic transition observed and assigned to the 0–0 transition. Each vibronic band has a width at half height of 11 cm^{-1} . The spectrum becomes very congested when the excitation energy exceeds 1000 cm^{-1} above the first band and as in our previous work on protonated benzaldehyde [20], a continuous background is underlying the vibrational bands that we were unable to suppress. This underlying background is probably due to hot protonated ions present in the expansion.

5. Calculations

5.1. Ground state

The first step of this investigation is to look for the most stable isomers of protonated salicylaldehyde. One can predict 15 isomers corresponding to the location of the proton on different oxygen and carbon atoms, which will be separated in four classes:

- (1) Proton location on a carbon atom of the benzene ring: there are six possible locations for the proton on the carbon atoms C_1 – C_6 (see Fig. 2a for atom numbering), but the C_6 location is

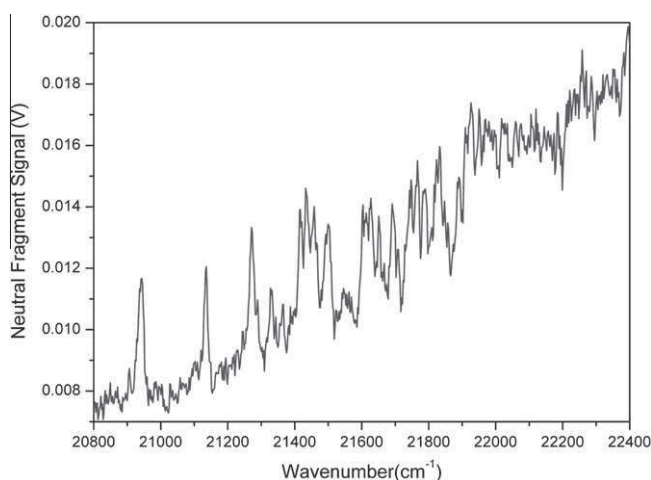
Table 1

Ground state relative stabilities and $S_1 \leftarrow S_0$ transition energies (vertical and adiabatic) for different isomers of protonated salicylaldehyde computed at the CC2 level with two different basis sets. All the energies are in eV. The values in parenthesis correspond to the oscillator strength.

	S_0 (eV)	Vertical transition		Adiabatic transition	
		cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ
C ₁	1.04	3.85	3.75 (0.14)	3.21	3.11
C ₂ ($n\pi^*$)	1.33	2.44	2.44 (1.6×10^{-6})	1.88	1.82
C ₂ ($\pi\pi^*$)		2.91	2.90 (0.141)	Not converged*	Not converged*
C ₃ ($n\pi^*$)	0.58	3.94	3.90 (8.8×10^{-5})	3.31	3.19
C ₃ ($\pi\pi^*$)		4.95	4.86 (0.123)	4.38	4.22
C ₄ ($n\pi^*$)	1.45	2.56	2.54 (1.7×10^{-5})	1.51	1.42
C ₄ ($\pi\pi^*$)		2.85	2.80 (0.097)	2.39	2.15
C ₅ ($n\pi^*$)	0.68	3.62	3.57 (2.1×10^{-4})	2.92	2.78
C ₅ ($\pi\pi^*$)		3.78	3.69 (0.200)	Not converged*	Not converged*
Cis-up ($\pi\pi^*$)	0.25	3.05	2.98 (0.058)	2.59	2.51
Cis-down ($\pi\pi^*$)	0.22	3.26	3.18 (0.072)	2.89	2.78
Trans-down ($\pi\pi^*$)	0.00	3.52	3.45 (0.060)	3.15	3.03
Trans-up ($\pi\pi^*$)	0.82	3.16	3.09 (0.057)	Converged#	Converged#
				2.02	1.95
OH ₂ ⁺ -down ($n\sigma^*$)	1.76	3.76	3.63 (1.4×10^{-4})	3.20	3.00
OH ₂ ⁺ -down ($\pi\pi^*$)		5.10	4.98 (0.027)	Not converged*	Not converged*
OH ₂ ⁺ -up ($n\sigma^*$)	1.80	3.78	3.64 (2.5×10^{-4})	3.21	3.01
OH ₂ ⁺ -up ($\pi\pi^*$)		5.01	4.89 (0.012)	Not converged*	Not converged*
R-Cis-down ($\pi\pi^*$)	0.17	3.22	3.10 (0.082)	2.85	2.70
R-Cis-up ($\pi\pi^*$)	0.47	3.09	2.97 (0.065)	Not converged*	Not converged*
R-Trans-down ($\pi\pi^*$)	0.26	3.34	3.22 (0.095)	2.99	2.84
R-Trans-up ($\pi\pi^*$)	0.54	3.22	3.09 (0.076)	Converged#	Converged#
				2.28	2.14
Neutral ($\pi\pi^*$)		4.16	4.05 (0.080)	3.37	3.24

* No stationary points were found, there is a strong geometry change between ground and excited state.

In these cases, the calculation converged but the last point corresponds to a small energy gap between S_0 and S_1 , which may be indicative of a strong coupling with the ground state.

**Fig. 1.** Photo-fragmentation spectrum of protonated salicylaldehyde.

not stable: the ground state optimization with the MP2 (cc-pVDZ or aug-cc-pVDZ) method converts the C₆ isomer to the C₅ isomer.

- (II) Proton location on the carbonyl group: as in protonated benzaldehyde, the proton (H₁₅) should attach to the oxygen atom of the carbonyl group (due to its partial negative charge). As seen in Fig. 2, there may be different positions of the hydrogen atoms H₁₄, H₁₅ and H₁₆ relative to each other. The protonated aldehyde group H₁₄–C₁₂–O₁₃–H₁₅ can present two configurations Trans (as in Fig. 2a) or Cis (the two hydrogen atoms pointing upwards). Additionally, the position of the hydroxylic hydrogen H₁₆ can be either away from the carbonyl group

(down as in Fig. 2a) or towards the carbonyl (up). Thus, four different isomers are expected; Cis-up, Cis-down, Trans-up and Trans-down, Cis/Trans labelling refers to the protonated aldehyde group orientation while up/down terminology refers to the OH orientation in Fig. 2 (for more details see the Electronic Supplementary information, ESI). These four isomers are planar.

- (III) The carbonyl group can be rotated by 180° around the C₁–C₁₂ bond; this will also lead to four isomers namely R-Cis-down, R-Cis-up, R-Trans-down and R-Trans-up (see Fig. 2b and the ESI). These isomers are also planar.
- (IV) Proton location on the hydroxyl group: two isomers are produced by proton attachment on the oxygen atom of the hydroxyl group. The first one has the two hydrogen atoms pointing towards the aldehyde group (i.e. OH₂⁺-up) and the second one has the two hydrogen atoms away from the aldehyde group as in Fig. 2c) (OH₂⁺-down). Every other isomer with the proton attached to the hydroxyl group either converts to one of these two isomers or transfers the proton to the carbonyl group to form one of the Trans isomers.

Finally, one may think of another isomer where the proton would be shared between two oxygen atoms O₁₃ and O₁₁ (a Zundel-type structure [46–49]). This isomer was also considered in the calculations, but no stable configuration could be found in the ground state. The Zundel structure converts to the Trans-down isomer after optimization at the MP2 (aug-cc-pVDZ) level.

All the isomers were optimized at the MP2 level of theory with two basis sets (cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ) and an overview of the relative stability of these isomers is presented in Fig. 3. Among the 15 isomers of protonated salicylaldehyde, the Trans-down isomer presented in Fig. 2a is the most stable. The isomers with the proton attached to the hydroxyl group (OH₂⁺), are the highest in energy (+1.80 and 1.76 eV higher than the Trans-down isomer).

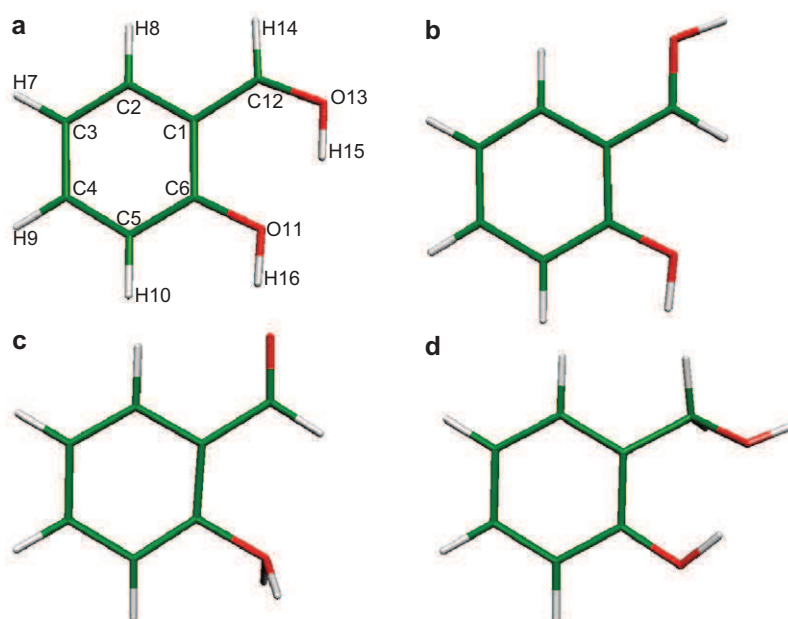


Fig. 2. Ground state geometry of some isomers of protonated salicylaldehyde compared to the neutral salicylalcohol geometry. (a) Most stable isomer of protonated salicylaldehyde denoted Trans-down isomer. (b) Optimized geometry of the R-Cis-down isomer (which may be responsible for experimental spectrum). (c) Optimized geometry of the OH₂⁺-down isomer. (d) Optimized geometry of the most stable isomer of neutral salicylalcohol (50). All the optimizations are performed at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory.

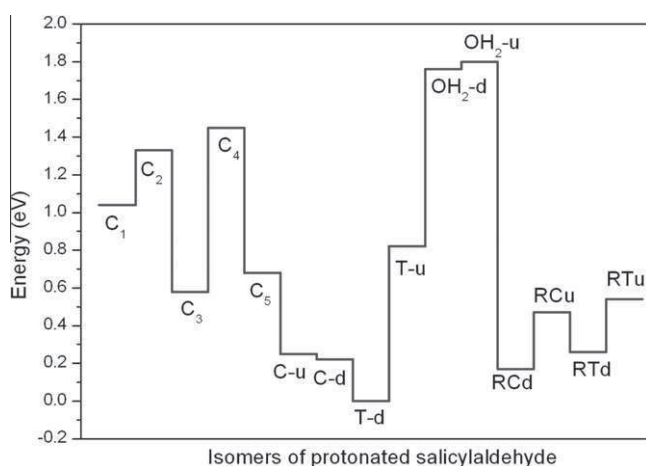


Fig. 3. Relative stability of the different isomers of protonated salicylaldehyde calculated at the CC2/aug-cc-pVDZ level of theory. The abbreviations are: C for Cis, T for Trans, d for down, u for up, R for 180° rotation around the C₁–C₁₂ bond.

The isomers with protonation on the ring (C₁, C₂, C₃, C₄ and C₅) are lying between 0.5 and 1.45 eV above the Trans-down isomer. Finally, the isomers with protonation on the carbonyl group are more stable with δE smaller than 0.54 eV, with the exception of the Trans-up isomer, which is 0.82 eV above the Trans-down isomer. In decreasing stability order, the Trans-down isomer is the most stable isomer, the R-Cis-down is at +0.17 eV, the Cis-down at +0.22 eV, the Cis-up at +0.25 eV and the R-Trans-down at +0.26 eV (see Table 1).

Because some isomers are very close in energy to the Trans-down, the assignment of the experimental spectrum will be linked to the possible presence of these isomers (Trans-down, Cis-down, Cis-up, R-Cis-down and R-Trans-down) in the ion bunch.

In addition, the proton affinity of salicylaldehyde was calculated. The energy of the most stable isomer of neutral salicylaldehyde is +8.87 eV (856 kJ/mol) higher than the energy of the

most stable protonated isomer at the MP2/aug-cc-pVDZ level. For benzaldehyde, with the same basis set, the proton affinity was calculated to be 8.79 eV (848 kJ/mol) in rather good agreement with the experimental value of 834 kJ/mol [51] and with previous calculations using MP2/6.31G (836 kJ/mol) and CASPT2/6.31+G* (805 kJ/mol) methods [52]. The proton affinity is not much affected by the presence of the hydroxyl group.

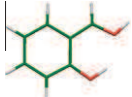
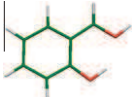
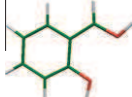
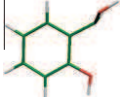
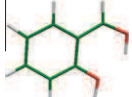
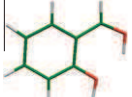
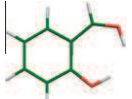
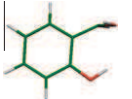
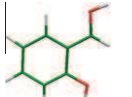
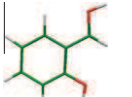
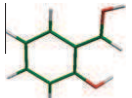
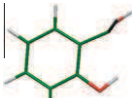
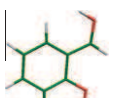
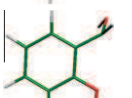
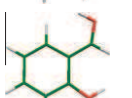
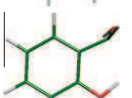
5.2. Excited state

For each isomer, the vertical and adiabatic transitions have been calculated at the CC2 level (Table 1). When the proton is localized on the benzene ring on C₂, C₃, C₄ and C₅, the $n\pi^*$ state is the first electronic excited state and the adiabatic transition varies from 1.42 to 3.2 eV with the aug-cc-pVDZ basis set. The oscillator strengths for all the $n\pi^*$ transitions are very low (10^{-4} – 10^{-6}). When the proton is attached on C₁, the molecule is not planar, and the first transition is calculated at 3.11 eV with a strong oscillator strength. The isomers with the proton localized on the hydroxyl group (–OH₂⁺-up and down) show a first adiabatic transition of $n\sigma^*$ type at 3.00 eV, with a very low oscillator strength (10^{-4}). For the isomers C₂, C₄ and C₅ or OH₂⁺-up and down, the $\pi\pi^*$ state is the second excited state, and it is the third excited electronic transition for the C₃ isomer. In all these cases, the oscillator strengths of the $\pi\pi^*$ transitions are much larger than those of the $n\pi^*$ or $n\sigma^*$ states. These isomers are anyway much higher in energy than the most stable Trans-down isomer and thus are not expected to be responsible for the observed spectrum.

For all the isomers with the proton attached on the carbonyl group, the first electronic transition is of $\pi\pi^*$ character. As seen in Table 2, there are eight such isomers, among which only three isomers do not undergo an important geometry deformation when the first excited state is optimized. For the five others, the excited state optimization leads to a barrier free rotation of 90° around the C₁–C₁₂ bond. For these isomers, we expect the optically accessible region to lie well above the 0–0 transition, in a region where the vibrational spectrum will be very congested.

Table 2

S_0 and S_1 optimized geometry for protonated salicylaldehyde isomers with the proton on the carbonyl group. The adiabatic transitions (in eV) are calculated at the CC2/aug-cc-pVDZ level and the values in parenthesis are the transition energies corrected for the difference in zero point energy ΔZPE . The experimental band origin is at 2.60 eV. The asterisks show the isomers with strong geometry deformation in the S_1 state (rotation around the C_1 – C_{12} bond).

	Energy		Geometry	
	S_0	$S_1 \leftarrow S_0$ Adiabatic transition	S_0	S_1
Cis-up	0.25	2.51 (2.35)		
Cis-down*	0.22	2.78 (2.64)		
Trans-down	0.00	3.03 (2.89)		
Trans-up*	0.82	1.95		
R-Cis-down	0.17	2.70 (2.55)		
R-Cis-up*	0.47	–		
R-Trans-down*	0.26	2.84 (2.72)		
R-Trans-up*	0.54	2.14		

6. Discussion

6.1. Relation between experiment and calculations

A first point to discuss is the assignment of the first band observed experimentally to the origin of the transition. One argument is that there are only three well separated bands in the first 400 cm^{-1} of the spectrum. This indicates a low density of vibrational modes. Thus the first band is most probably the origin transition. If this first band would correspond to a fragmentation threshold, there would be a greater density of modes and spectral congestion as in the higher energy part of the spectrum. Other arguments may come from the matching of the experiment with calculations, but then is raised the question of the isomers: which isomer(s) is (are) present in the experimental spectrum?

Some criteria are used to solve this question:

1. The calculated ground state energy should not be too high as compared to the most stable isomer.
2. The calculated adiabatic transition energy should be close to the experimental origin.

Considering both of these conditions, the isomers OH_2^+ -up and OH_2^+ -down, the isomers produced by protonation on the carbon atoms of the benzene ring and the Trans-up isomer should be eliminated because their ground state energy is too high and their

$\pi\pi^*$ transitions are far from the experimental value (Table 1). Moreover, for the C_2 and C_5 isomers, the $\pi\pi^*$ state optimization leads to strong out of plane deformations and the calculations do not converge, with the last point corresponding to a small gap between S_0 and S_1 , sign of a conical intersection. This conical intersection should lead to a short lifetime of the excited state and thus to a broad absorption spectrum.

Furthermore, it is probable that the most stable isomer (Trans-down) is not responsible for the first bands observed in the experimental spectrum, because the adiabatic transition energy is calculated at 3.03 eV (2.89 eV if the difference between the ground and excited state zero point vibrational energy is taken into account), whereas the experimental band origin is at 2.60 eV.

The isomer which seems to best fulfill the two conditions mentioned above is the R-Cis-down (Fig. 2b), for which the calculated adiabatic transition is in excellent agreement with the experiment: 2.55 eV considering the difference between the ground and excited state zero point vibrational energy ($\Delta ZPE = -0.15\text{ eV}$) compared to the experimental value of 2.60 eV (Table 2). However, at this point it is difficult to give a definitive answer.

The previous criteria are linked to the energetics of the system. We can use the change in geometry between the ground and the excited state to further refine the interpretation. Thus, the simulated spectra obtained by calculating the Franck–Condon (FC) factors for the different isomers should resemble the experimental one.

For some isomers, the excited state optimization, starting from the ground state planar geometry, leads without barrier to a structure with a $\sim 90^\circ$ rotation around the C_1 – C_{12} bond. One can expect these isomers to have a very small Franck–Condon factor for the 0–0 transition. Thus their 0–0 band should not be observed. These isomers are indicated in Table 2 by an asterisk. In any case, the transition energies for the Trans-up and R-Trans-up isomers are very far from the experimental value.

Only three isomers do not undergo important geometrical deformation upon excitation and are likely candidates for the observed spectrum: Cis-up, Trans-down and R-Cis-down. Their calculated spectra are compared with the experimental one in Fig. 4:

- (a) The spectrum calculated for the Trans-down isomer does not match the experimental spectrum unless a scaling factor of 0.80 is applied. Such an important scaling factor cannot be easily explained. Since the calculated transition energy (2.89 eV) and calculated spectrum do not fit with the experimental data, we can eliminate this isomer as responsible for the lower part of the spectrum observed. This isomer is probably present, but higher in energy ($+2500\text{ cm}^{-1}$), where the experimental spectrum is very congested.
- (b) The spectrum calculated for the Cis-up isomer exhibits mainly one intense 0–0 transition, and very little vibrational activity in contrast to what is observed experimentally. The band origin of the Cis-up isomer should be lower in energy than that of the Trans-down or R-cis-down isomers but we

did not detect any band below 2.60 eV. Since neither the transition energy nor the simulated spectrum fit with the experiment, we suppose that this isomer is not present.

- (c) The spectrum calculated for the R-Cis-down isomer is in good agreement with the observed spectrum (similar bands in intensity and position) and thus is most probably responsible for the low energy part of the excitation spectrum: the first excited state is a $\pi\pi^*$ state, the adiabatic transition is calculated at 2.55 eV (taking the ΔZPE into account) and the oscillator strength is 0.082. The molecule being planar in the ground state, the vibrations are classified in a' and a'' symmetry as it has been done previously for protonated benzaldehyde [20] (the frequencies and vibrational modes of R-Cis-down are described in the ESI, Table SM2-A and B). The most active modes correspond to in plane bendings of the aldehyde group mode 29 at 195 cm^{-1} and of the hydroxyl group (mode 24 at 334 cm^{-1}) as well as an in plane ring deformation (mode 27 at 499 cm^{-1}) that contributes to several intense bands with one and two quanta or in combination with other modes. There is also a contribution from an out of plane mode corresponding to the movement of the hydrogen atoms of the aldehyde and hydroxyl (OH) groups, (mode 42 at 94 cm^{-1}).

The vibrational spectra for the isomers that show a rotation of the aldehyde group in the excited state have also been calculated and are shown in the [Supplementary information](#). For these isomers, the Franck–Condon factors calculated from the band origin up to 1500 cm^{-1} above stay very low, too low to be detected with our set-up (see Table 3).

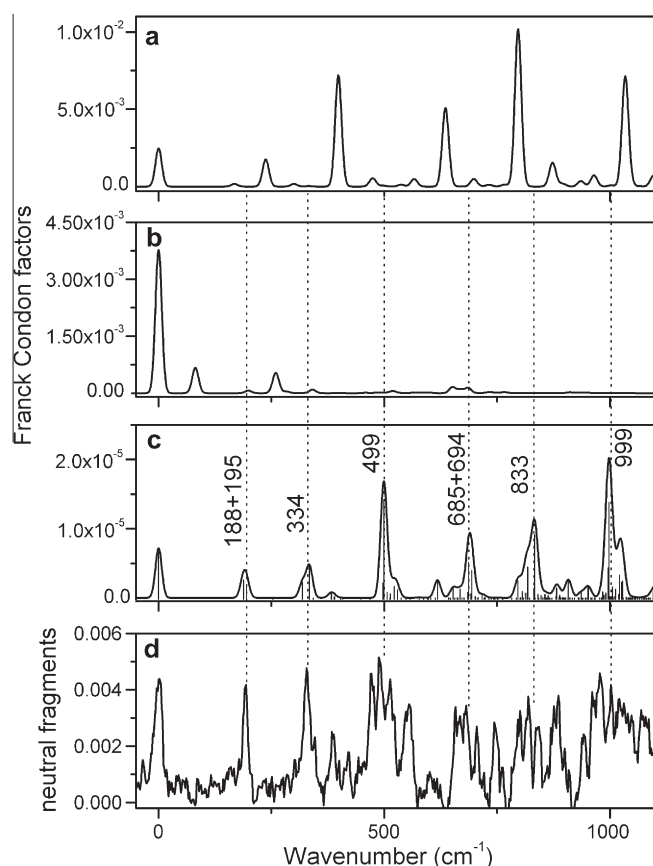


Fig. 4. Comparison between calculated and experimental spectra for different isomers of protonated salicylaldehyde: (a) Trans-down isomer, (b) Cis-up isomer, (c) R-Cis-down isomer, (d) experimental spectrum. There is no scaling factor for the frequencies in the calculated spectra.

6.2. Electronic structure: comparison with the neutral molecule

6.2.1. Excited state properties

As mentioned before, the dynamics of the $S_1(\pi\pi^*)$ state of neutral salicylaldehyde is governed by an intramolecular proton transfer from the hydroxyl to the carbonyl group, which cannot happen in the protonated molecule since the oxygen atom of the carbonyl is already involved in the proton bonding for the most stable isomers. Many of the isomers protonated on the carbonyl group are characterized by a barrier free rotation around the C_1 – C_{12} bond in the excited state. They will thus be difficult to observe experimentally since their Franck–Condon region will be shifted to high energies and give rise to a very congested absorption spectrum. The isomers presenting OH...H repulsion rotate in the excited state: the Trans-up, R-Cis-up, R-Trans-down and R-Trans-up isomers. For the Cis-down isomer, the presence of the rotation can be explained by the change in the π orbitals on the two oxygen atoms that become in opposite phase in the LUMO (see Fig. 5). The repulsion is maximum when the oxygen atoms are facing each other and the energy is minimized by rotation of the C_1 – C_{12} HOH.

The Cis-up and Trans-down isomers present an intramolecular hydrogen bond and thus do not rotate when excited. The R-Cis-down isomer has neither OH...H interaction nor O...O repulsion and does not rotate either.

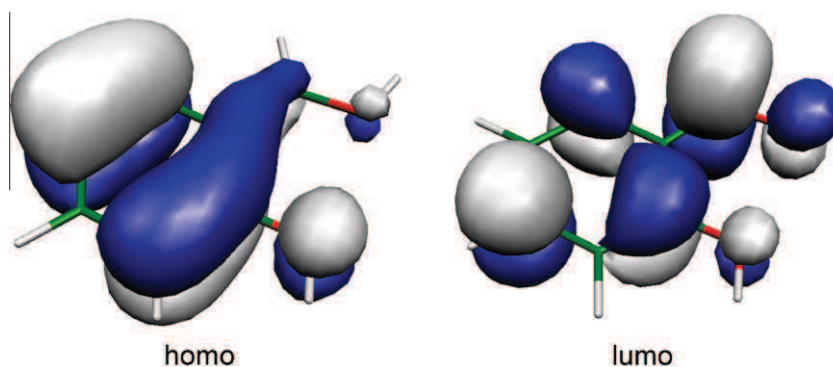
6.2.2. Lowering the $\pi\pi^*$ state/charge distribution

As for protonated benzaldehyde, another effect of protonation is to shift the $\pi\pi^*$ transition to lower energies by 0.54 eV as compared to the neutral molecule (adiabatic transition of R-Cis-down isomer). This shift is not accompanied by an important change in geometry between the ground and excited states as demonstrated from the observation of a strong 0–0 transition in the experimental spectrum. In the case of protonated benzene dimer [21], naphthalene and tetracene [19], the large red shift

Table 3

Calculated Franck–Condon factors for the R-Cis-down isomer and assignment of the experimental spectrum.

Calculated frequency	Relative Franck–Condon factor	Experimental frequency	Experimental intensity	Assignment
0	36	0	85	0_0^0
188 and 195	20	194	81	29_0^1 and 42_0^2
334	24	328	93	24_0^1
382	4	384	49	$29_0^1 42_0^2$
499	83	488	100	27_0^1
685 and 694	47	682	67	$27_0^1 42_0^2$ and $27_0^1 29_0^1$
833	56	819	73	$24_0^1 27_0^1$
999	100	886	74	27_0^2

**Fig. 5.** Molecular orbitals involved in the $\pi\pi^*$ transition for the Cis-down isomer.

observed compared to neutral molecules has been explained by the charge transfer character of the excited state. Some charge transfer character was also calculated for the $\pi\pi^*$ transition of protonated benzaldehyde and may be also the reason for the low $\pi\pi^*$ transition in protonated salicylaldehyde.

The charge distributions have been calculated using the natural population analysis as implemented in the Turbomole program [53] for the ground (S_0) and first excited states (S_1) of the R-Cis-d isomer (see the ESI). In the ground state, the charge distributions on the two OH groups ($O_{13}H_{15}$ and $O_{11}H_{16}$) are not very different. In the protonated carbonyl group, the charge on O_{13} is $-0.68q$ and $+0.54q$ on H_{15} and for the hydroxyl group the charge distribution is $-0.74q$ on O_{11} and $+0.52q$ on H_{16} (Table SM3-A in the SEI).

The positive charge is mainly located on the carbon atom of the carbonyl group $-C_{12}HOH$, ($+0.69q$ on the whole group and $+0.61q$ on the C_{12} atom) and the benzene ring ($+0.53q$) while the hydroxyl group is slightly negatively charged ($-0.22q$).

Comparing the charge distributions of the ground and excited states shows that in the S_1-S_0 excitation process, the charge on the phenolic part of molecule (ring + $O_{11}H_{16}$) increases by $+0.28q$ while the charge on the $C_{12}HOH^+$ part is reduced by $-0.28q$. So, there is about $-0.28q$ charge transfer from the phenol part to the protonated carbonyl group due to excitation, less than previously calculated for protonated benzaldehyde ($-0.35q$) [20].

In neutral salicylaldehyde, the charge transfer from the phenolic part (ring + $O_{11}H_{15}$) to the carbonyl group induced by excitation is significantly less than in the protonated molecule ($-0.17q$ as compared to $-0.28q$, see Table SM3-B in the ESI).

6.2.3. Comparison of the ground state geometry of protonated salicylaldehyde with neutral salicylalcohol

The neutral salicylalcohol molecule with its two hydroxyl groups seems quite close to protonated salicylaldehyde. However their optimized ground state geometries are rather different. Fig. 2d shows the most stable configuration for salicylalcohol, that presents a rotation around the C_1-C_{12} bond, the ($O_{13}-C_{12}-C_1-C_6$) dihedral angle being 48.6° (more details about the geometry and

electronic structures of salicylalcohol and benzylalcohol can be found in the literature [50,54]). In contrast to neutral salicylalcohol, protonated salicylaldehyde is totally planar. The difference should be related to the sp^2/sp^3 character of the C_{12} atom in the protonated and neutral molecules respectively (see Fig. 2a and d).

7. Conclusion

The first vibrationally resolved electronic spectrum of protonated salicylaldehyde has been presented. The protonated aromatic molecules could be divided on two types, some (benzene, tryptophan and adenine) exhibit short lived excited states with broad spectra while others (naphthalene, tyrosine, phenylalanine and benzaldehyde) exhibit sharp and well structured spectra and longer lived excited state. Protonated salicylaldehyde belongs to the second category, with an excited state lifetime long enough to observe narrow vibronic bands. The spectral red shift induced by protonation on the molecular transition is due to a charge transfer character of the excited state transition, which is however less pronounced than in previous cases (benzene dimer, naphthalene and benzaldehyde). *Ab initio* calculations including Franck–Condon analysis of the transition are necessary to assign the spectrum observed by photo-dissociation spectroscopy to one of the isomers of protonated salicylaldehyde, which is not the most stable. The most stable isomer should be higher in energy and will be searched for. It would be interesting to check the assignment of the observed isomer with IR spectroscopy.

Acknowledgements

This work has been supported by the University Paris-Sud 11 (PPF Applications of lasers in physical chemistry and biomedical photonics), by the ANR research grant (NT05-1 44224), the RTRA (Triangle de la Physique) research grant “COMOVA” and the PROCOPE 17832NK program. I. A. thanks the Atomic Energy Commission of Syria for financial support. R. O. thanks the Research

Council of Isfahan University for financial support. The calculations have been performed on the GMPCS calculation facility.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemphys.2011.07.004.

References

- [1] A. Dzhanoson, E.B. Jochnowitz, E. Kim, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 044301.
- [2] B.S. Freiser, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 265.
- [3] B.S. Freiser, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3214.
- [4] J.K.G. Watson, S.C. Foster, A.R.W. McKellar, P. Bernath, T. Amano, F.S. Pan, M.W. Crofton, R.S. Altman, T. Oka, *Can. J. Phys.* 62 (1984) 1875.
- [5] N.N. Haese, T. Oka, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 572.
- [6] R.S. Altman, M.W. Crofton, T. Oka, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 4255.
- [7] P.B. Davies, P.A. Hamilton, W.J. Rothwell, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1598.
- [8] C.S. Gudeman, M.H. Begemann, J. Pfaff, R.J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 727.
- [9] T. Amano, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3595.
- [10] E.J. Bieske, S.A. Nizkorodov, F.R. Bennett, J.P. Maier, *Int. J. Mass Spect.* 149 (1995) 167.
- [11] O. Dopfer, R.V. Olkhov, J.P. Maier, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2982.
- [12] E.J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3963.
- [13] E.J. Bieske, J.P. Maier, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2603.
- [14] F.O. Talbot, T. Tabarin, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 074310.
- [15] N. Solca, O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 191.
- [16] N. Solca, O. Dopfer, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1421.
- [17] N. Solca, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 3154.
- [18] N. Solca, O. Dopfer, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1716.
- [19] I. Alata, C. Dedonder, M. Broquier, E. Marceca, C. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17483.
- [20] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, C. Juvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11479.
- [21] S. Chakraborty, R. Omidyan, I. Alata, I.B. Nielsen, C. Dedonder, M. Broquier, C. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11091.
- [22] A. Patzer, M. Zimmermann, I. Alata, C. Juvet, O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 12600.
- [23] A.U. Acua, F. Amat-Guerri, A. Costela, A. Douhal, J.M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 98.
- [24] B.J. Schwartz, L.A. Peteanu, C.B. Harris, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3591.
- [25] J. Catalan, J.C. Del Valle, C. Diaz, J. Palomar, J.L.G. De Paz, M. Kasha, *Int. J. Quantum Chem.* 72 (1999) 421.
- [26] P.F. Barbara, P.K. Walsh, L.E. Brus, *J. Phys. Chem. A* 93 (1989) 29.
- [27] P.K. Sengupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* 68 (1979) 382.
- [28] T. Nishiyama, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5730.
- [29] J. Timoneda, J.T. Hynes, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10431.
- [30] S. Nagaoka, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1989) 153.
- [31] S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5898.
- [32] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* 184 (1994) 115.
- [33] S.P. De, S. Ash, D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G.P. Sahoo, A. Misra, *Spectrochim. Acta A* 71 (2009) 1728.
- [34] A. Migani, L. Blanford, M.A. Robb, A.D. DeBellis, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6932.
- [35] A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, *Chem. Phys. Lett.* 250 (1999) 311.
- [36] C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, M. Richard-Viard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 2828.
- [37] C. Juvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1759.
- [38] C. Juvet, C. Lardeux-Dedonder, D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989) 569.
- [39] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165.
- [40] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997) 331.
- [41] M. Schreiber, M.R. Silva-Junior, S.P.A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 134110.
- [42] J.T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [43] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. USSR* 90 (1937) 1007.
- [44] A. Peluso, F. Santoro, G. Del Re, *Int. J. Quantum Chem.* 63 (1997) 233.
- [45] R. Borrelli, A. Peluso, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 8437.
- [46] B. Brzezinski, F. Bartl, G. Zundel, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5611.
- [47] J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken, M.A. Johnson, R.S. Walters, T.D. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, K.D. Jordan, *Science* 304 (2004) 1137.
- [48] K. Tono, J.L. Kuo, M. Tada, K. Fukazawa, N. Fukushima, C. Kasai, K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 084304.
- [49] T.D. Fridgen, L. Mac Aleese, T.B.M. Mahon, J. Lemaire, P. Maitre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 955.
- [50] C.E.H. Dessent, W.D. Geppert, S. Ullrich, K. Muller-Dethlefs, *Chem. Phys. Lett.* 319 (2000) 375.
- [51] E.P. Hunter, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998) 413.
- [52] I. Antol, M. Eckert-Maksic, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.-Theochem.* 664 (2003) 309.
- [53] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [54] N. Mori, K. Morioka, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 2213.

6 Chapitre VI

Les agrégats protonés

Sommaire

6	Chapitre VI.....	185
	Les agrégats protonés.....	185
6.1	Publications concernant le chapitre V	187
6.1.1	Article 1	187
6.1.2	Article 2	187

6.1 Publications concernant le chapitre V

6.1.1 Article 1

Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_n = 1,2]H

6.1.2 Article 2

Electronic Spectra of Protonated Benzaldehyde Clusters with Ar and N₂ : Effect of $\pi\pi^*$ Excitation on the Intermolecular Potential



Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_n = 1,2]H⁺

Ivan Alata, Michel Broquier, Claude Dedonder-Lardeux, Christophe Juvet, Minho Kim et al.

Citation: *J. Chem. Phys.* **134**, 074307 (2011); doi: 10.1063/1.3554416

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3554416>

View Table of Contents: <http://jcp.aip.org/resource/1/JCPSA6/v134/i7>

Published by the American Institute of Physics.

Additional information on J. Chem. Phys.

Journal Homepage: <http://jcp.aip.org/>

Journal Information: http://jcp.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jcp.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jcp.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT

AIPAdvances

Special Topic Section:
PHYSICS OF CANCER

Why cancer? Why physics? [View Articles Now](#)

Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_{n=1,2}]⁺H⁺

Ivan Alata,¹ Michel Broquier,^{1,2} Claude Dedonder-Lardeux,^{1,2} Christophe Jouvét,^{1,2,a)} Minho Kim,³ Woon Yong Sohn,³ Sang-su Kim,⁴ Hyuk Kang,^{4,b)} Markus Schütz,⁵ Alexander Patzer,⁵ and Otto Dopfer^{5,c)}

¹Centre Laser de l'Université Paris Sud, Université Paris Sud, Lumat FR 2764, 91405 Orsay, France

²Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, UMR 8214, CNRS, 91405 Orsay, France

³Division of Energy Systems Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

⁴Department of Chemistry, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

⁵Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, 10623 Berlin, Germany

(Received 29 November 2010; accepted 23 January 2011; published online 16 February 2011)

Vibrational and electronic spectra of protonated naphthalene (NaphH⁺) microsolvated by one and two water molecules were obtained by photofragmentation spectroscopy. The IR spectrum of the mono-hydrated species is consistent with a structure with the proton located on the aromatic molecule, NaphH⁺-H₂O. Similar to isolated NaphH⁺, the first electronic transition of NaphH⁺-H₂O (S₁) occurs in the visible range near 500 nm. The doubly hydrated species lacks any absorption in the visible range (420–600 nm) but absorbs in the UV range, similar to neutral Naph. This observation is consistent with a structure, in which the proton is located on the water moiety, Naph-(H₂O)₂H⁺. *Ab initio* calculations for [Naph-(H₂O)_n]⁺H⁺ confirm that the excess proton transfers from Naph to the solvent cluster upon attachment of the second water molecule. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3554416]

I. INTRODUCTION

Protonated aromatic hydrocarbon molecules constitute an important family of organic molecules. They are present in many reactive systems, e.g., combustion,¹ plasma decontamination reactors,² and exhaust of airplane engines.³ They also occur as reactive intermediates in physiological processes. For example, though an imino tautomer of adenine is rare under physiological conditions, once it is formed it can bind to cytosine instead of guanine and lead to mutation.⁴ The fluorescence of tryptophan, the most fluorescent amino acid, is significantly affected by protonation in an acidic environment.⁵ Protonated aromatic hydrocarbons can act as intermediates in electrophilic aromatic substitution.⁶ They are also considered to be among possible carriers of the unidentified infrared emission and diffuse interstellar bands observed in interstellar media on the basis of their laboratory IR and electronic spectra.^{7–10}

Owing to recent developments in methods for generating, cooling, and detecting protonated aromatic molecules, electronic spectroscopy of cold isolated and microsolvated protonated aromatic molecules is an active area of current research. By cooling electrosprayed ions in cold ion traps, electronic spectroscopy of protonated biomolecules has been studied, for example, for tryptophan,^{11–13} tyrosine,¹² and adenine.¹⁴ Microsolvation effects on the excited-state dynamics of protonated tryptophan were also investigated in a cold ion trap.^{13,15} Protonated polycyclic aromatic hydrocarbons (H⁺PAH) are another important class

of protonated molecules. The electronic spectroscopy of protonated benzene,¹⁶ benzene dimer,¹⁷ benzaldehyde,^{18,19} naphthalene (NaphH⁺),⁹ and larger H⁺PAH (up to PAH = tetracene) (Ref. 20) has been characterized. While neutral Naph absorbs in the UV spectral range (~312 nm),²¹ the photodissociation spectrum of NaphH⁺ shows the origin transition of the first excited singlet state (S₁) in the visible range at 503 nm,⁹ i.e., largely red shifted due to the charge-transfer character of the first excited state in the protonated species.

In this study, we report vibrational and electronic photodissociation spectra of microhydrated protonated naphthalene, [Naph-(H₂O)_{n=1,2}]⁺H⁺. We demonstrate that solvation has a great impact on the geometrical and photophysical properties of H⁺PAH.

II. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL TECHNIQUES

Infrared and electronic photodissociation spectra of [Naph-H₂O]⁺H⁺ were obtained in the Berlin tandem quadrupole mass spectrometer coupled to an electron ionization source and an octopole ion trap.^{22,23} [Naph-H₂O]⁺H⁺ and [Naph-Ar_n]⁺H⁺ clusters were generated in a supersonic plasma beam by passing H₂/Ar/He or H₂/N₂/He buffer gas at 5–10 bar stagnation pressure through a reservoir filled with Naph (*T* = 270–300 K). Complexes with H₂O were generated from water impurities in the gas inlet system. The [Naph-L_n]⁺H⁺ clusters (L = H₂O or Ar) of interest were mass selected by the first quadrupole and irradiated in an adjacent octopole with a tuneable laser pulse. The latter was generated by an IR optical parametric oscillator (OPO) or by a dye laser (Coumarin 153) to record IR or electronic spectra, respectively.²⁴ Resonant excitation into vibrational or vibronic resonances induced evaporation of all ligands, and

^{a)}Electronic mail: christophe.jouvet@u-psud.fr.

^{b)}Electronic mail: hkang@ajou.ac.kr.

^{c)}Electronic mail: dopfer@physik.tu-berlin.de.

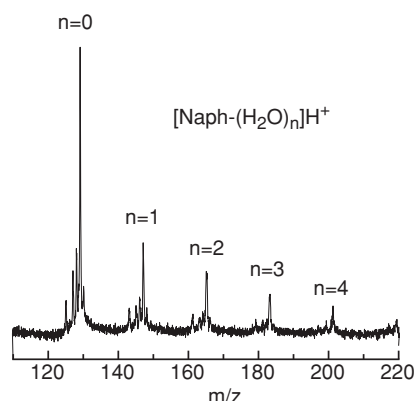


FIG. 1. Time-of-flight mass spectrum of $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ clusters produced in the Orsay plasma discharge ion source.

the produced NaphH^+ fragment ions were selected by the second quadrupole and monitored as a function of the laser frequency to obtain the IR and electronic photodissociation spectra of the corresponding $[\text{Naph-L}_n]\text{H}^+$ clusters.

Electronic photodissociation spectra of $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ with $n = 1$ and 2 were also recorded in the Orsay reflectron time-of-flight (TOF) mass spectrometer.^{17,18} $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ clusters (Fig. 1) were produced in a pulsed high-voltage discharge of a He/H_2 mixture at 2 bar seeded with naphthalene (350 K) and water (300 K).¹⁸ The jet-cooled ions were extracted perpendicularly into the TOF mass spectrometer and photodissociated at the end of the first field-free region by a pulsed visible OPO laser or a Nd:YAG laser (266 nm). The delay between the extraction voltage and the laser pulse was adjusted to match the flight time of the cluster ion of interest. Neutral photofragments were detected behind the reflectron mirror and monitored as a function of the laser frequency to obtain the electronic photodissociation spectra. The advantage of monitoring fast neutral fragments in the Orsay setup is that photofragmentation is detected independent of the fragmentation channel(s) and thus the total fragmentation yield is obtained. In contrast, the advantage of the Berlin setup is that the fragment channels can be determined.

The geometric and energetic properties of $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ clusters in the ground electronic state were calculated at the RI-MP2/aug-cc-pVDZ level of theory. Basis set superposition error was not corrected for because it was negligible compared to the binding energy of the charged species (e.g., the correction is 5 kJ/mol for $\text{NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$ with a binding energy of 41 kJ/mol). Also corrections for zero-point energies were found not to be relevant. The geometries of the excited state were optimized using the CC2 analytical gradient,²⁵ and transition energies were calculated at the RI-CC2/cc-pVDZ level. All computations were performed using TURBOMOLE (version 6.1).²⁶ Simulations of the electronic spectra were carried out employing PGOPHER.²⁷

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$

Selected stable geometries of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ are presented in Fig. 2 together with their energy relative to the most

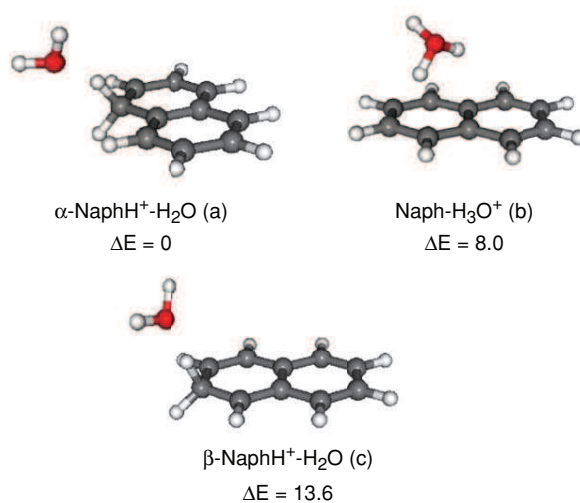


FIG. 2. Selected ground-state geometries of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ calculated at the RI-MP2/aug-cc-pVDZ level. Relative energies are given in kJ/mol.

stable structure shown in Fig. 2(a). In the global minimum, α -protonated NaphH^+ is solvated by a water molecule that is attracted by the positive partial charge of the excess proton, $\alpha\text{-NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$. Figure 2(b) corresponds to the most stable structure of the type $\text{Naph-H}_3\text{O}^+$ ($\Delta E = +8$ kJ/mol), in which the proton is attached to the water molecule. The $\beta\text{-NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$ structure shown in Fig. 2(c) is 13.6 kJ/mol less stable than $\alpha\text{-NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$. This energy difference is close to the one between isolated $\alpha\text{-NaphH}^+$ and $\beta\text{-NaphH}^+$ ($\sim 12 - 18$ kJ/mol).^{8,28}

Intermolecular binding and protonation energies of the two most stable types of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ isomers were evaluated at the RI-MP2/aug-cc-pVDZ level (Table I). The proton affinities agree well with the experimental values. For example, the predicted proton affinity of $\alpha\text{-NaphH}^+$ (819 kJ/mol) is in good agreement with the experimental value (802.9 kJ/mol), and so is the predicted proton affinity of water (706 vs 691 kJ/mol).²⁹ Although the difference in the proton affinities of Naph and water is ~ 100 kJ/mol, the difference in the stability of the two clusters, $\alpha\text{-NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Naph-H}_3\text{O}^+$, is only 8 kJ/mol due to the very large intermolecular binding energy between Naph and H_3O^+ (146 kJ/mol) as compared to that between $\alpha\text{-NaphH}^+$ and H_2O (41 kJ/mol). A similar effect was predicted previously

TABLE I. Proton affinities and binding energies (in kJ/mol) of Naph and $(\text{H}_2\text{O})_n$.

	RI-MP2/aug-cc-pVDZ	Experimental
$\text{Naph} + \text{H}^+$	819	802.9 ^a
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	706	691 ^a
$(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}^+$	827	808 ^b
$\text{Naph} + \text{H}_3\text{O}^+$	146	
$\alpha\text{-NaphH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	41	
$\text{Naph} + (\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$	130	
$\alpha\text{-NaphH}^+ + (\text{H}_2\text{O})_2$	63	

^aReference 29.

^bReference 33.

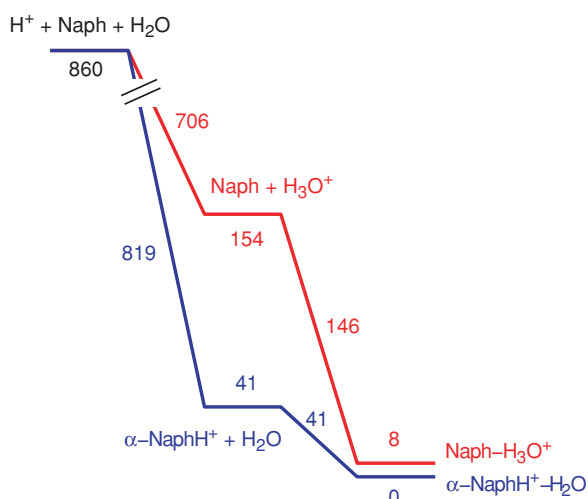


FIG. 3. Energy scheme for the two most stable types of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ isomers along protonation and solvation steps. Relative energies are given in kJ/mol.

for the related $[\text{benzene-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ system.³⁰ Due to the strong cation- π interaction, the charge concentrated on H_3O^+ is much better stabilized by the polarizable π electrons of Naph (in addition to the Naph quadrupole moment) than the delocalized charge on $\alpha\text{-NaphH}^+$ is stabilized by the dipole of water. The relative energies of the two $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ isomers along the sequential protonation and solvation steps are depicted in Fig. 3 to illustrate the large binding energy of $\text{Naph-H}_3\text{O}^+$. Since $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ is still 8 kJ/mol more stable than $\text{Naph-H}_3\text{O}^+$, the population of the latter isomer is calculated to be below 5% at 300 K, and $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ is thus expected to be the dominant isomer in the molecular plasma beams. This scenario is fully supported by the IR and electronic spectra of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$, which in turn confirm the reliability of the computational approach.

The IR spectrum of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ shown in Fig. 4 was recorded in the NaphH^+ fragment channel. Collision-induced dissociation as well as IR photodissociation (IRPD) of mass-selected $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ ions conducted in the Berlin

setup resulted exclusively in the formation of NaphH^+ fragments. No H_3O^+ ions were observed in either type of dissociation experiments. These observations are in line with the higher proton affinity of Naph as compared to H_2O (802.9 vs 691 kJ/mol),²⁹ making $\alpha\text{-NaphH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ by far the lowest-energy dissociation channel (Fig. 3). Although this observation does not necessarily imply that the observed $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ cluster has the $\text{NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ configuration, the observed IR spectrum provides unambiguous evidence for this structure. The three bands at 2854, 3647, and 3733 cm^{-1} can readily be assigned to the aliphatic CH stretch vibration (ν_{CH}) of NaphH^+ and the symmetric (ν_1) and antisymmetric (ν_3) OH stretch modes of H_2O . The aliphatic ν_{CH} band of the methylenic CH_2 group of the NaphH^+ moiety has also been observed in the IRPD spectra of $\text{NaphH}^+\text{-Ar}$ and $\text{NaphH}^+\text{-Ar}_4$ at 2850 and 2845 cm^{-1} (Fig. 4). Since in the latter complexes the excess proton is unambiguously located at Naph, the nearly unshifted band observed for $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ provides a clear-cut signature for the NaphH^+ chromophore in $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$. Previous IR spectra of $\text{NaphH}^+\text{-Ar}$ also showed the intense aliphatic ν_{CH} resonance at 2850 cm^{-1} ,¹⁰ i.e., at somewhat higher frequency than for complexes of protonated benzene with Ar and H_2O ($\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$).³¹ This observation is consistent with the lower proton affinity of benzene as compared to Naph (750.4 vs 802.9 kJ/mol),²⁹ leading to weaker CH bonds in the CH_2 group. The ν_1 and ν_3 bands of $\text{NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ are only slightly shifted to lower frequency from those of bare H_2O (3657 and 3756 cm^{-1}) (Ref. 29) by 10 and 23 cm^{-1} , indicating that neither of the OH bonds are engaged in hydrogen bonding. Red shifts of similar magnitude were previously detected for related water complexes of aromatic cations.^{19,23,24,32} The experimental red shifts are also in line with those obtained from the present *ab initio* calculations (5 and 34 cm^{-1}), taking into account the widths of the experimental bands ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$). As the IR spectra calculated for $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ are similar, the experimental IRPD spectrum does not provide any information about the position of the excess proton on NaphH^+ .¹⁰

Figure 5 compares the photofragmentation spectra of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ (b) with that of NaphH^+ (a) obtained previously.⁹ The spectra for $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ obtained in the Orsay and Berlin setups agree well with each other, confirming that detection of neutral and ionic fragments yields the same spectrum. Moreover, the Orsay discharge source and the Berlin electron impact source generate $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ ions with similar temperature. The NaphH^+ spectrum displays resolvable vibronic features and the first band located at 19 866 cm^{-1} (503.36 nm) was assigned to the S_1 origin (0^0) of $\alpha\text{-NaphH}^+$ by comparison with CC2 calculations.⁹ The less stable $\beta\text{-NaphH}^+$ isomer with a calculated $S_1 0^0$ origin significantly lower in energy ($\sim 538 \text{ nm}$) was not detected in the experiment. In contrast to NaphH^+ , the $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ spectrum does not show any resolvable vibronic peaks. The onset of the spectrum is close to the $S_1 0^0$ band of $\alpha\text{-NaphH}^+$, confirming that $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ has the $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ structure suggested by the IR spectrum and the calculations. The electronic spectrum of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ can thus safely be attributed to the $\pi\pi^*$ transition of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$.

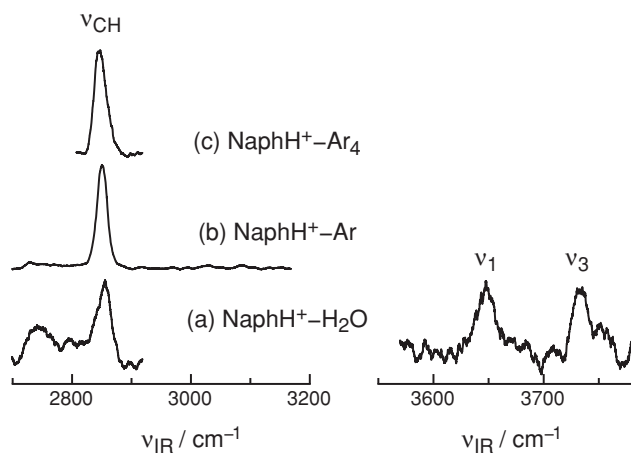


FIG. 4. IR photodissociation spectra of $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ (a), $[\text{Naph-Ar}]\text{H}^+$ (b), and $[\text{Naph-Ar}_4]\text{H}^+$ (c) recorded in the NaphH^+ fragment channel.

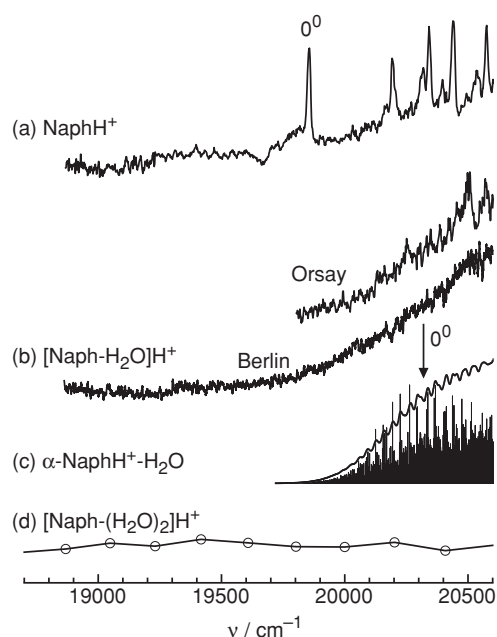


FIG. 5. Experimental photofragmentation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of NaphH^+ (a) (Ref. 9) and $[\text{Naph-H}_2\text{O}]\text{H}^+$ (b) obtained in the Orsay (upper trace) and Berlin (lower trace) setups. (c) Franck-Condon simulation for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ at 300 K on the basis of the *ab initio* calculations (stick spectrum and convolution with a Gaussian of $\text{FWHM} = 15 \text{ cm}^{-1}$). The band origin of the electronic transition at 20320 cm^{-1} is indicated by an arrow. (d) Part of the experimental photofragmentation spectrum of $[\text{Naph-(H}_2\text{O)}_2]\text{H}^+$ recorded in the Orsay setup to illustrate the lack of absorption in the visible range (420–600 nm).

The exact position of the S_1 origin of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ cannot be assigned from the experimental spectrum in Fig. 5(b). The broad unresolved band may either be due to lifetime broadening¹⁶ and/or spectral congestion arising from broad Franck-Condon overlap of clusters with a certain amount of internal energy. In order to simulate the electronic spectra of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$, the geometry change predicted upon electronic excitation is considered [Fig. 5(c)]. Figure 6

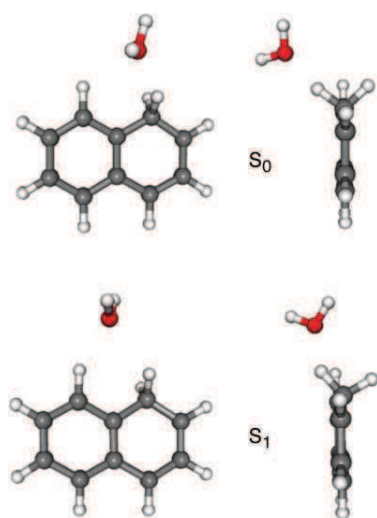


FIG. 6. Optimized geometries of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}^+$ in the S_0 and S_1 states.

TABLE II. Vertical and adiabatic excitation energies of Naph and $[\text{Naph-(H}_2\text{O)}_n]\text{H}^+$ clusters compared to experimental values (in eV).

	RI-CC2/cc-pVDZ		Experimental
	Vertical	Adiabatic	Origin band
Naph	4.42	4.27	3.97 ^a
NaphH^+	2.95	2.56	2.46 ^b
$\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$	2.94	2.52	
$\text{Naph-H}_3\text{O}^+$	4.45	^c	
$\text{Naph-(H}_2\text{O)}_2\text{H}^+$	4.43	4.29	

^aReference 34.

^bReference 9.

^cOptimization in the excited state leads to a proton transfer leading to $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$.

compares the equilibrium geometries of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ in the S_0 and S_1 states. The position of the water ligand in the S_1 state is significantly shifted from that in the S_0 state, and also the angle of the CH_2 group with respect to the aromatic plane of $\alpha\text{-NaphH}^+$ is changed. As a consequence, the corresponding low-frequency intermolecular and intramolecular vibrations give rise to long Franck-Condon progressions in the $S_1 \leftarrow S_0$ excitation spectrum. Vertical and adiabatic excitation energies of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ are listed in Table II. The adiabatic transition energy of 2.52 eV (492 nm, 20321 cm^{-1}) for $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}$ is slightly red shifted from that of NaphH^+ (2.56 eV, 484 nm, 20644 cm^{-1}). The small red shift implies that the intermolecular bond strength is only slightly increased upon S_1 excitation. The $S_1 \leftarrow S_0$ transition has 98% HOMO-LUMO character, and the corresponding orbitals are depicted in Fig. 7. As in $\alpha\text{-NaphH}^+$, the HOMO is mostly localized in the nonprotonated ring, whereas the LUMO is mostly localized on the protonated ring. Thus, the $S_1 \leftarrow S_0$ transition has an intramolecular charge-transfer character, and its low energy has been rationalized previously.⁹ The HOMO is located in the unperturbed half of $\alpha\text{-NaphH}^+$, and its energy is close to that in the neutral molecule. On the other hand, the LUMO lies in the protonated part, and its energy is largely lowered by the interaction with the charge of the excess proton. As a consequence, the energy of the HOMO-LUMO transition of $\alpha\text{-NaphH}^+$ is largely reduced compared to the neutral molecule. As charge density is transferred from one ring to the other upon $S_1 \leftarrow S_0$ excitation, the solvent also moves upon electronic excitation, providing a sensitive probe of the charge reorganization.

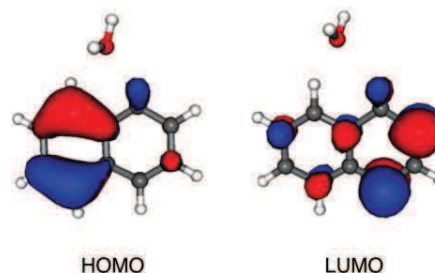


FIG. 7. HOMO and LUMO orbitals of $\alpha\text{-NaphH}^+\text{-H}_2\text{O}^+$ involved in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition. The HOMO orbital is for the optimized ground-state geometry, the LUMO orbital for the optimized S_1 -state geometry.

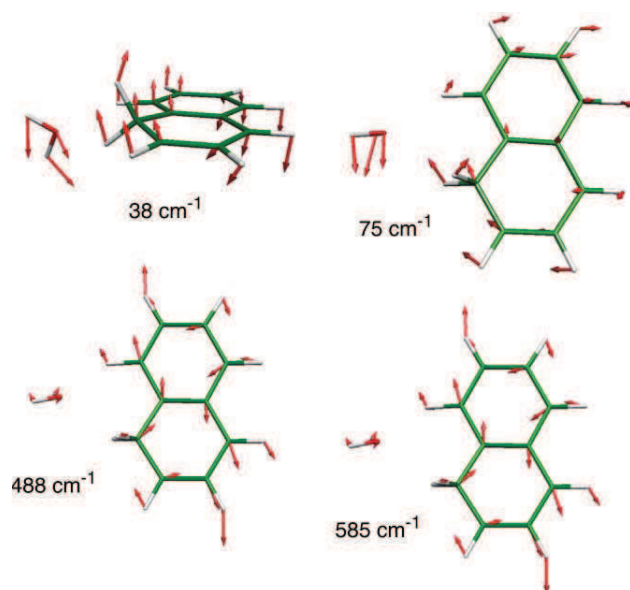


FIG. 8. Low-frequency inter- and intramolecular modes (harmonic frequencies in the S_1 state), which show high Franck-Condon activity in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of α -NaphH $^+$ -H $_2$ O.

Further support for the given isomer and vibronic assignment is provided by the harmonic multidimensional Franck-Condon simulations for the $S_1 \leftarrow S_0$ excitation spectrum of α -NaphH $^+$ -H $_2$ O shown in Fig. 5(c). The simulations were performed at various temperatures ($T = 300$ K in the figure) and a convolution width of 15 cm^{-1} to reproduce the band contours (including rotational fine structure) and sequence hot band transitions. The rather drastic change in geometry between the S_0 and S_1 states gives rise to a dense vibrational structure in the $S_1 \leftarrow S_0$ excitation spectrum, yielding a broad unresolved band contour under the present experimental conditions. The spectrum is dominated by four active vibrations, two intermolecular ones and two intramolecular ones (Fig. 8). The intramolecular ones (488 and 585 cm^{-1} in S_1) are the same as those active in isolated α -NaphH $^+$.⁹ The two intermolecular ones are a bending and translational motion of H $_2$ O. The strong activity of the latter mode is closely linked to the charge transfer character of the S_1 excited state.

B. [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$

Selected stable geometries of [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$ are shown in Fig. 9. In the most stable one shown in Fig. 9(a), neutral Naph is solvated by a protonated water dimer, in which the proton is shared between the two water molecules, Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$. The other geometries shown in Fig. 9(b)–9(d) with a NaphH $^+$ -(H $_2$ O) $_2$ structure are significantly less stable ($\Delta E > 70$ kJ/mol) and thus not populated in the molecular plasma beam assuming thermal equilibrium at ~ 300 K estimated from the Franck-Condon simulations. Thus, the [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$ cluster is expected to occur with a Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$ structure in the molecular expansion. Intermolecular binding and protonation energies for the two most stable types of [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$ isomers are listed in Table I and visualized in Fig. 10. The calculated proton affinity of the

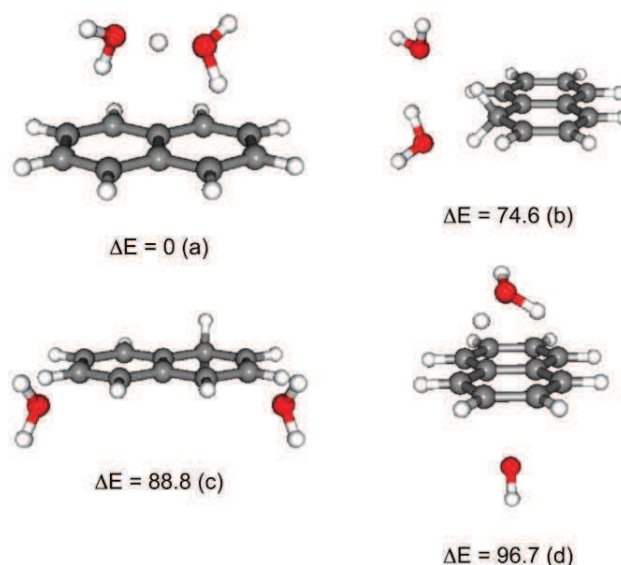


FIG. 9. Selected ground-state geometries of [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$ calculated at the RI-MP2/aug-cc-pVDZ level. Relative energies are given in kJ/mol.

water dimer (827 kJ/mol) is in good agreement with the experimental value (808 kJ/mol),³³ and comparable to that of Naph (exp. 802.9 kJ/mol, calc. 819 kJ/mol). The protonation energies differ by only 5 kJ/mol experimentally or 8 kJ/mol computationally (Fig. 10). Similar to Naph-H $_3$ O $^+$, the cation- π interaction in Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$ (130 kJ/mol) is much larger than the NaphH $^+$ -(H $_2$ O) $_2$ interaction (63 kJ/mol). Therefore, the Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$ structure is significantly more stable than any of the NaphH $^+$ -(H $_2$ O) $_2$ geometries. As a consequence of the efficient stabilization of the protonated water dimer by the aromatic molecule, the naphthalene chromophore becomes unprotonated upon attachment of the second water ligand.

As expected, the electronic properties of Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$ are similar to those of neutral Naph and very different from those of NaphH $^+$ (Table II). The lowest transition of Naph-(H $_2$ O) $_2$ H $^+$ is calculated to be in the UV range

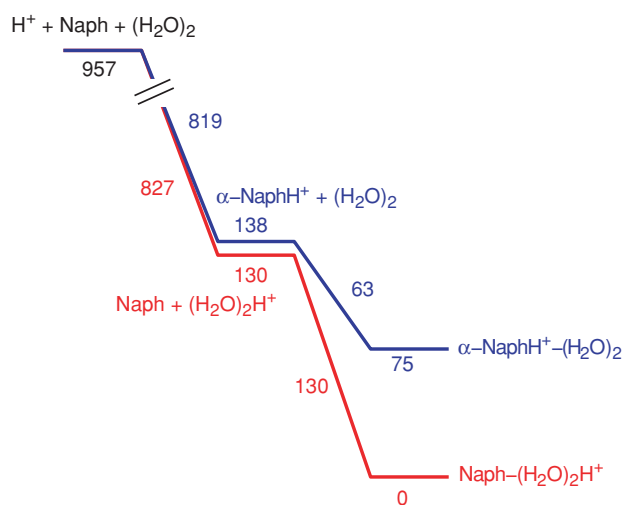


FIG. 10. Energy scheme for the two most stable types of [Naph-(H $_2$ O) $_2$]H $^+$ isomers along protonation and solvation steps. Energies are given in kJ/mol.

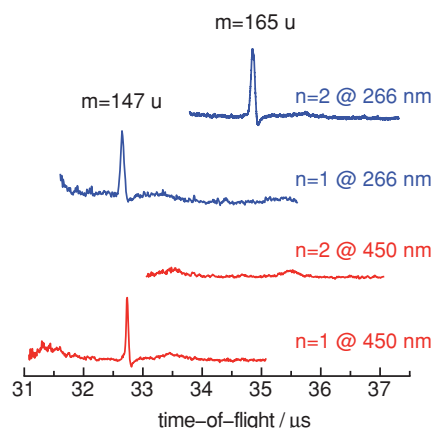


FIG. 11. Time-of-flight mass spectra of neutral fragments arising from photodissociation of $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ with $n = 1$ ($m/z = 147$) and $n = 2$ ($m/z = 165$) at 450 and 266 nm, respectively. The $n = 1$ complex absorbs at 450 and 266 nm, whereas the $n = 2$ complex only absorbs at 266 nm and not at 450 nm.

(4.29 eV, 289 nm, 34595 cm^{-1}), with a modest shift from the transition calculated for bare Naph (4.27 eV, 290 nm, 34433 cm^{-1}). The latter value is close to the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of neutral Naph observed at 32020 cm^{-1} (3.97 eV).³⁴

To confirm the transfer of the proton from NaphH^+ to the solvent moiety upon attachment of the second water molecule, the photofragmentation of $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$ was probed for $n = 1$ and 2 at 450 and 266 nm in the Orsay setup (Fig. 11). The $n = 1$ complex absorbs at 450 nm, demonstrating that $[\text{Naph}-\text{H}_2\text{O}]\text{H}^+$ has a $\text{NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$ chromophore, $\text{NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$. In contrast, the $n = 2$ complex does not exhibit any photodissociation at 450 nm and also not in the whole range between 420 and 600 nm [see also Fig. 5(d)], consistent with a Naph chromophore in $\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. The different photophysical behavior of the $n = 1$ and $n = 2$ complexes at 450 nm is completely consistent with the quantum chemical prediction. Both the $n = 1$ and $n = 2$ complex absorb at 266 nm. In the case of the $n = 2$ complex the absorption is due to the S_1 state of Naph, whereas in the case of the $n = 1$ complex the absorption is attributed to the higher lying singlet state (S_3) of NaphH^+ . The experiments at 266 nm show that both the $n = 1$ and the $n = 2$ complexes are efficiently formed in the plasma beam expansion and dissociate on the time scale of the experiment.

IV. CONCLUDING REMARKS

Vibrational and electronic spectra of protonated hydrates of Naph, $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_n]\text{H}^+$, were detected by photofragmentation and analyzed using *ab initio* calculations for the ground and excited electronic states. While neutral Naph does not absorb in the visible range, NaphH^+ and $[\text{Naph}-\text{H}_2\text{O}]\text{H}^+$ absorb visible radiation, demonstrating that the monohydrate has a $\text{NaphH}^+-\text{H}_2\text{O}$ type structure. Attachment of the second water molecule drastically changes the geometric and electronic structure due to strong intermolecular cation- π interaction. The proton in $[\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}^+$ is located on the solvent moiety, $\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$, rather than at the

aromatic molecule. As a consequence, $\text{Naph}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ does not show any absorption in the visible range (420–600 nm). The hydration-size dependent proton transfer from the chromophore to the solvent is identified for the first time for closed-shell microhydrated protonated aromatic molecules. It is similar to the observation for microhydrated aromatic radical cations, such as $[\text{benzene}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ clusters,^{23,35} which also display proton transfer to the solvent for solvation above a critical threshold number of solvent molecules.³⁶

As a general conclusion, microsolvation has been shown to induce substantial effects on the geometric and electronic properties of protonated polycyclic aromatic hydrocarbon molecules, and electronic spectroscopy can provide detailed information on the protonation site of aromatic molecules by observing the change of the protonation state of the chromophore.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Basic Science Research Program (KRF-2008-331-C00132) and the Science and Technology Amicable Research (STAR) program (K20904000011-09B1200-01110) through the National Research Foundation (NRF) of Korea, the Université Paris-Sud 11 (PPF Applications of lasers in physicochemistry and biomedical photonics), the ANR research Grant No. NT05-1 44224, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, DO 729/3), the Fonds der Chemischen Industrie (FCI), and the DAAD ProCope program (D0707510).

- ¹C. L. Chang and T. S. Lin, *Plasma Chem. Plasma Process.* **25** (3), 227 (2005).
- ²V. Demidiouk and J. O. Chae, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** (1), 157 (2005).
- ³A. Sorokin and F. Arnold, *Atmos. Environ.* **40** (32), 6077 (2006).
- ⁴R. R. Sinden, *DNA Structure and Function* (Academic, New York, 1994).
- ⁵J. R. Lakowicz, *Photochem. Photobiol.* **72** (4), 421 (2000).
- ⁶G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **4**, 240 (1971).
- ⁷T. Snow, L. V. Page, Y. Keheyan, and V. M. Bierbaum, *Nature* **391**, 259 (1998); A. Pathak and P. J. Sarre, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **391**, L10 (2008); H. Knorke, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer, *Astrophys. J.* **706**, L66 (2009); A. G. G. M. Tielens, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **46**, 289 (2008); O. Dopfer, *J. Phys. Org. Chem.* **19**, 540 (2006).
- ⁸U. J. Lorenz, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maître, and O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 6714 (2007); D. Zhao, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer, *J. Chem. Phys.* **131**, 184307 (2009).
- ⁹I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, O. Dopfer, and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14456 (2010).
- ¹⁰A. M. Ricks, G. E. Douberly, and M. A. Duncan, *Astrophys. J.* **702**, 301 (2009).
- ¹¹D. Nolting, C. Marian, and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2633 (2004).
- ¹²O. V. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2816 (2006).
- ¹³A. Fujihara, H. Matsumoto, Y. Shibata, H. Ishikawa, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- ¹⁴C. Marian, D. Nolting, and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3306 (2005).
- ¹⁵S. R. Mercier, O. V. Boyarkin, A. Kamariotis, M. Guglielmi, I. Tavernelli, M. Cascella, U. Rothlisberger, and T. R. Rizzo, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16938 (2006).
- ¹⁶B. S. Freiser and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3136 (1976); M. F. Rode, A. L. Sobolewski, C. Dedonder, C. Jouvet, and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* **113**, 5865 (2009); I. Garkusha, J. Fulara, A. Nagy, and J. P. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14979 (2010).
- ¹⁷S. Chakraborty, R. Omidyan, I. Alata, I. B. Nielsen, C. Dedonder, M. Broquier, and C. Jouvet, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11091 (2009).

- ¹⁸I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11479 (2009).
- ¹⁹A. Patzer, S. Chakraborty, and O. Dopfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15704 (2010).
- ²⁰I. Alata, C. Dedonder, M. Broquier, E. Marceca, and C. Jouvet, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17483 (2010).
- ²¹M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, and K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **98**, 7763 (1993).
- ²²O. Dopfer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 437 (2003).
- ²³O. Dopfer, *Z. Phys. Chem.* **219**, 125 (2005).
- ²⁴S. Chakraborty, A. Patzer, A. Lagutschenkov, J. Langer, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 49 (2010).
- ²⁵O. Christiansen, H. Koch, and P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995); C. Hättig and F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000); A. Köhn and C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **119**, 5021 (2003).
- ²⁶R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, and C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- ²⁷C. M. Western, PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- ²⁸D. Kovacek, Z. B. Maksic, and I. Novak, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1147 (1997).
- ²⁹E. P. L. Hunter and S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 413 (1998).
- ³⁰E. S. Kryachko and M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **105**, 153 (2001).
- ³¹N. Solcà and O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3628 (2002); *Chem. Eur. J.* **9**, 3154 (2003).
- ³²N. Solcà and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 59 (2001); U. Lorenz, N. Solcà, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 321 (2005); H. S. Andrei, N. Solcà, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 107 (2006).
- ³³D. J. Goebbert and P. G. Wenthold, *Eur. J. Mass Spectrom.* **10**, 837 (2004).
- ³⁴U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, *Chem. Phys.* **15**, 167 (1976); G. A. George and G. C. Morris, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 67 (1968).
- ³⁵N. Solcà and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4046 (2003); M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 412 (2004); M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1137 (2003).
- ³⁶K. Kleiner, C. Janzen, D. Spangenberg, and M. Gerhards, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5232 (1999); T. Ebata, A. Fujii, and N. Mikami, *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 331 (1998).

Electronic Spectra of Protonated Benzaldehyde Clusters with Ar and N₂: Effect of $\pi\pi^*$ Excitation on the Intermolecular Potential

Alexander Patzer,[†] Max Zimmermann,[†] Ivan Alata,[‡] Christophe Jouvét,[‡] and Otto Dopfer^{*,†}

Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin, Germany, and Centre Laser de l'Université Paris Sud (EA. 4127) and Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay CNRS (FRE 3363), Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France

Received: October 17, 2010

Electronic spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of dimers of protonated benzaldehyde (BZH^+) with Ar and N₂ are recorded by resonance-enhanced photodissociation in a tandem mass spectrometer. The S_1 origins observed are shifted to higher frequency upon complexation with Ar ($\Delta S_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$) and N₂ ($\Delta S_1 = 628 \text{ cm}^{-1}$). Ab initio calculations at the CC2/aug-cc-pVDZ level suggest an assignment to H-bonded dimers of L = Ar and N₂ binding to the *cis* isomer of O-protonated BZH^+ , yielding values of $\Delta S_1 = 242$ and 588 cm^{-1} for *cis*- $BZH^+ \cdots L(H)$. Electronic $\pi\pi^*$ excitation results in a substantial increase of the proton affinity of BZH^+ , which in turn destabilizes the intermolecular H-bonds to the inert ligands by 35%. The drastic effects of electronic $\pi\pi^*$ excitation on the geometric and electronic structure as well as the strength and anisotropy of the intermolecular potential (H-bonding and π -bonding) are investigated.

1. Introduction

Isolated size-selected clusters of aromatic molecules with polar and nonpolar ligands are model systems to characterize the intermolecular aromatic interactions,^{1–11} which are vital for chemical and biological recognition.¹² In particular, their spectroscopic and quantum chemical characterization provides direct access to the relevant potential energy surface. While a plethora of neutral aromatic clusters have been characterized in the past decades, the geometric and in particular the electronic structure of clusters of protonated aromatic molecules are not well characterized at all. Recent advances in ion sources and spectroscopic techniques have allowed for the first characterization of a few fundamental protonated aromatic cluster ions interacting with neutral ligands, $AH^+ \cdots L_n$, via infrared (IR) spectroscopy and ab initio calculations. The investigated systems include protonated benzene^{13–15} and simple monosubstituted derivatives microsolvated by nonpolar and polar ligands (e.g., L = Ar, N₂, CH₄, H₂O).^{16–20} Recently, an increasing number of IR spectra of isolated and microhydrated protonated aromatic biomolecules have been reported.^{21–28} While these studies have led to a fundamental understanding of the intermolecular interaction in the ground electronic state (S_0) of these prototypical clusters, no spectroscopic and quantum chemical information is available about the effects of electronic excitation on the intermolecular interaction of simple protonated benzene derivatives with neutral ligands.

Here, we report electronic spectra of the $S_1 \leftarrow S_0 \pi\pi^*$ transition of dimers of protonated benzaldehyde (BZH^+) with L = Ar and N₂. Significantly, the presented $BZH^+ \cdots L$ spectra correspond to the first electronic spectra of a protonated aromatic molecule interacting with a rare gas or N₂, and provide thus a first impression of the impact of electronic excitation on the intermolecular potential for this fundamental class of clusters.

* Corresponding author. E-mail: dopfer@physik.tu-berlin.de. Fax: (+49) 30-31423018.

[†] Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin.

[‡] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay CNRS.

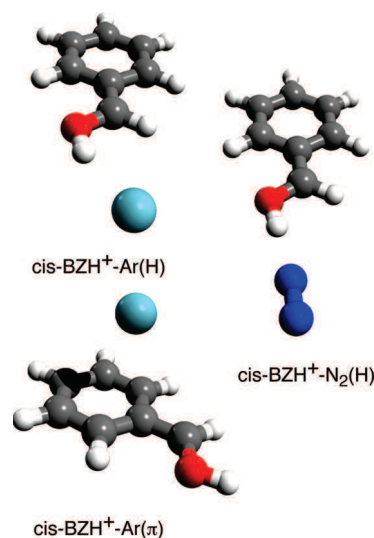


Figure 1. Structures of *cis*- $BZH^+ \cdots Ar(H)$, *cis*- $BZH^+ \cdots N_2(H)$, and *cis*- $BZH^+ \cdots Ar(\pi)$ in the electronic ground state (S_0) calculated at the CC2/aug-cc-pVDZ level. Relevant energetic, geometric, and vibrational parameters are listed in Table 1.

To this end, we briefly review the current knowledge about BZH^+ and its clusters. Ab initio calculations and IR spectroscopy demonstrate that the preferred protonation of isolated BZH^+ occurs at the carbonyl O atom, whereby the *cis* conformer is slightly more stable than the *trans* isomer.^{20,29} Electronic spectra of the *cis* isomer reveal a large red shift of the $\pi\pi^*$ transition upon protonation,³⁰ consistent with a large increase in the proton affinity upon electronic excitation.³¹ Recent IR spectra and quantum chemical calculations of $BZH^+ \cdots L$ with L = Ar and N₂ characterize the intermolecular potential in the ground electronic state.²⁰ For both dimers, the H-bonded isomers are found to be more stable than the π -bonded configurations for both the *cis* and the *trans* conformer of BZH^+ (Figure 1). The present electronic spectra and excited state calculations provide information on how the strengths of these different

TABLE 1: Selected Properties of *cis*-BZH⁺ and *cis*-BZH⁺-L Isomers Evaluated at the C2/aug-cc-pVDZ Basis Set Compared to Available Experimental Values in Italics

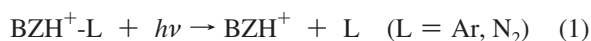
	<i>cis</i> -BZH ⁺		<i>cis</i> -BZH ⁺ -Ar(H)		<i>cis</i> -BZH ⁺ -Ar(π)		<i>cis</i> -BZH ⁺ -N ₂ (H)	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
S ₁ [cm ⁻¹]		23 768		24 010		23 670		24 356
S ₁ [cm ⁻¹] expt		23 470		23 770		23 412		24 098
ΔS_1 [cm ⁻¹]		0		242		-98		588
ΔS_1 [cm ⁻¹] expt		0		300		-58		628
D ₀ [cm ⁻¹]			665	423 ^a	494	552 ^a	1678	1090 ^a
R _{HL} /R _{L-ring} [Å]			2.36	2.50	~3.35	~3.15	1.88	1.98
θ_{OHL} [deg]			160	152			182	182
ω_s [cm ⁻¹]			81	71	57	64	122	106
ν_s [cm ⁻¹] expt				60				94
ω_b [cm ⁻¹]			17	23	20	24	26, 39	20, 32
			32	25	41	30	116, 117	100, 101
ν_b [cm ⁻¹]								20
ω_{27} [cm ⁻¹]	213	206	222	215	213	207	239	227
ω_{26} [cm ⁻¹]	440	417	441	418	439	416	444	421
R _{OH} [Å]	0.9789	0.9752	0.9819	0.9764	0.9789	0.9752	0.9904	0.9812
ΔR_{OH} [Å]			-0.0030	-0.0012	0	0	-0.0115	0.0060
ω_{OH} [cm ⁻¹]	3662	3715	3600	3692	3662	3714	3415	3586
$\Delta\omega_{\text{OH}}$ [cm ⁻¹]	0	0	-62	-23	0	1	-247	-129
$\Delta\nu_{\text{OH}}$ [cm ⁻¹] expt ^b			-99				-215	

^a Evaluated from the D₀ energies in the S₀ state and the ΔS_1 values. ^b Reference 20.

binding motifs are affected by electronic excitation. Significantly, the *cis*-BZH⁺-Ar(H) spectrum is the first example of a H-bonded aromatic Ar complex investigated by electronic spectroscopy. While for neutral aromatic molecules featuring hydroxyl groups (such as phenols) the acidity and H-bond strength increases upon S₁ excitation (photoacid),³² the opposite trend may be expected for BZH⁺ due to the increase in proton affinity upon electronic excitation.^{31,33} The present study on BZH⁺ with the weakly bound ligands Ar and N₂ complements the limited available electronic spectra on protonated aromatic molecules interacting with more strongly bound ligands, such as water³⁴ or benzene.³⁵

2. Experimental and Theoretical Details

Electronic photodissociation spectra of mass selected BZH⁺-Ar and BZH⁺-N₂ dimers are recorded in a tandem quadrupole mass spectrometer coupled to an electron impact ionization source and an octopole ion guide.^{6,36} BZH⁺-L dimers are produced in a pulsed supersonic plasma beam expansion of benzaldehyde seeded in 10 bar of a H₂:He:L mixture (ratio ~ 2:50:50).²⁰ The ions of interest are mass selected by the first quadrupole and irradiated in an adjacent octopole with a tunable laser pulse. Tunable laser radiation is generated by a visible optical parametric oscillator (OPO) laser pumped by a Q-switched nanosecond Nd:YAG laser operating at 20 Hz. The OPO laser is characterized by a pulse energy of ~0.5 mJ and a bandwidth of 5 cm⁻¹. Calibration of the laser frequency is accomplished using a wavemeter. Resonant S₁←S₀ excitation of BZH⁺-L induced exclusively the evaporation of the ligand L, according to



The generated BZH⁺ fragment ions are selected by the second quadrupole and monitored as a function of the laser frequency to obtain the electronic photodissociation spectra of the corresponding parent clusters.

The geometry and vibrational frequencies of BZH⁺ and its BZH⁺-L dimers are characterized in the S₀ and S₁ states at the

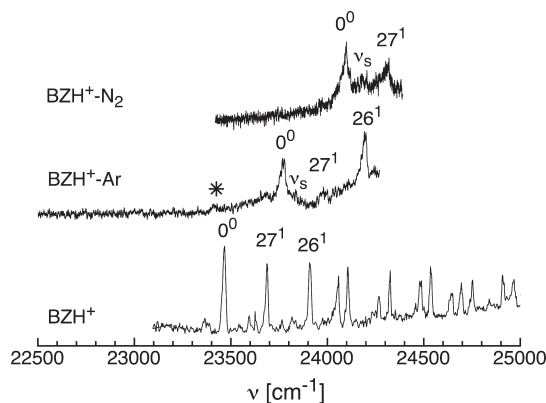


Figure 2. Resonant photodissociation spectra of the S₁←S₀ transition of BZH⁺ (reproduced from ref 30) and BZH⁺-L dimers with L = Ar and N₂. The origin bands and first vibrational transitions are indicated. No signal is detected in the spectral range 20 000–23 300 cm⁻¹.

CC2/aug-cc-pVDZ level of theory using TURBOMOLE (version 6.1),³⁷ in order to investigate the effects of complexation on the electronic structure of BZH⁺ as well as the effects of electronic excitation on the intermolecular interaction. This theoretical procedure has proven to provide a reliable description of the vibrational and electronic properties of BZH⁺.³⁰ All transition and binding energies are corrected for zero-point energy and basis set superposition error. Simulations of the electronic spectra are carried out employing PGOPHER.³⁸

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the electronic spectra in the vicinity of the S₁←S₀ transition of the BZH⁺-L dimers recorded in the BZH⁺ fragment channels and compares them to the corresponding spectrum of the BZH⁺ monomer reported recently.³⁰ The first intense band at 23 470 cm⁻¹ in the BZH⁺ spectrum was assigned to the S₁ origin (0⁰) of the more stable *cis* isomer, denoted *cis*-BZH⁺. The assignment to this isomer is confirmed by CC2/aug-cc-pVDZ calculations, which yield an adiabatic transition energy of 23 768 cm⁻¹ (Table 1) for the $\pi\pi^*$ transition, in good agreement with the experimental value.³⁰ The assignment of the spectrum in this spectral range to the *cis*-BZH⁺ isomer was

further confirmed by a Franck–Condon simulation of the vibrational structure, which again showed good agreement with experiment. The Franck–Condon active modes in the vicinity of the S_1 origin are the in-plane modes with lowest frequency, namely $\nu_{27} = 220\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{26} = 440\text{ cm}^{-1}$, which arise from the large change in the in-plane bend angle of the protonated formyl group with respect to the aromatic ring upon S_1 excitation.³⁰ The calculations predict the S_1 origin of the less stable *trans* isomer of BZH^+ , denoted *trans*- BZH^+ , around 0.2 eV (1600 cm^{-1}) higher in energy, i.e., outside of the spectral range investigated here. As this spectral range is heavily congested with vibrational structure of the S_1 state of the *cis* isomer, it was impossible to identify the S_1 origin of the *trans* isomer in the BZH^+ spectrum. This less stable isomer and its clusters are thus not considered further here.

The S_1 origins of $\text{BZH}^+\text{-Ar}$ and $\text{BZH}^+\text{-N}_2$ in Figure 2 occur at $23\,770$ and $24\,098\text{ cm}^{-1}$, which correspond to blue shifts of $\Delta S_1 = 242$ and 588 cm^{-1} with respect to the corresponding monomer transition, respectively. No other transitions have been detected below these S_1 origins in the spectral range down to $20\,000\text{ cm}^{-1}$. On the basis of the ab initio calculations, they are safely assigned to the S_1 origins of the H-bonded *cis*- $\text{BZH}^+\text{-L}$ dimers (Figure 1), denoted *cis*- $\text{BZH}^+\text{-L(H)}$. The S_1 origins of the corresponding *trans*- $\text{BZH}^+\text{-L(H)}$ dimers are predicted to occur at significantly higher energy. The analysis of the previous IR spectra of $\text{BZH}^+\text{-Ar}$ demonstrates the existence of a less strongly bound π -bonded dimer.²⁰ Thus, the weak transition observed at $23\,412\text{ cm}^{-1}$ and marked by an asterisk is tentatively attributed to the S_1 origin of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$, implying a red shift of $\Delta S_1 = -58\text{ cm}^{-1}$. The low intensity of this origin is consistent with the less than 5% population of the π -bonded isomer inferred from the IR spectra.²⁰ The $\text{BZH}^+\text{-L}$ dimer spectra do not display any significant intramolecular hot band transition, indicating the low vibrational temperature of the clusters produced in the plasma beam expansion.³⁹ The observed vibronic bands have widths of 50 cm^{-1} for $\text{BZH}^+\text{-N}_2$ and 30 cm^{-1} for $\text{BZH}^+\text{-Ar}$, which are due to unresolved rotational structure and Franck–Condon active (sequence) progressions in the low-frequency intermolecular bending modes (ω_b) assuming a temperature of $\sim 10^2\text{ K}$ (vide infra).

The ab initio calculations fully support the vibronic and isomer assignments (Table 1, Figure 1). The calculated S_1 origins of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar(H)}$, *cis*- $\text{BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$, and *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ at $24\,010$, $24\,356$, and $23\,670\text{ cm}^{-1}$ deviate less than 260 cm^{-1} (32 meV or $\sim 1\%$) from the experimental values, demonstrating the high reliability of the CC2/aug-cc-pVDZ level for predicting electronic transition energies for these aromatic cluster ions. More importantly, the predicted complexation-induced shifts, $\Delta S_1 = 244$, 588 , and -98 cm^{-1} , are also in remarkable agreement with experiment (300 , 628 , and -58 cm^{-1}).

Further support for the given isomer and vibronic assignment is provided by harmonic multidimensional Franck–Condon simulations³⁸ for *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar(H)}$ and *cis*- $\text{BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$, which are shown in Figures 3 and 4, respectively. These simulations employ harmonic vibrational frequencies and geometries for the S_0 and S_1 states obtained from the CC2/aug-cc-pVDZ calculations. Only intermolecular modes (ω_s , ω_b) and the lowest-frequency in-plane (ω_{26} , ω_{27}) and out-of-plane (ω_{34} – ω_{39}) intramolecular modes below 450 cm^{-1} are considered (Table 1). It turns out that the Franck–Condon factors for the out-of-plane modes are insignificant. However, due to their low frequency, some of them are significantly populated in the molecular beam and give rise to sequence hot band transitions in the simulations. Franck–Condon simulations are carried out

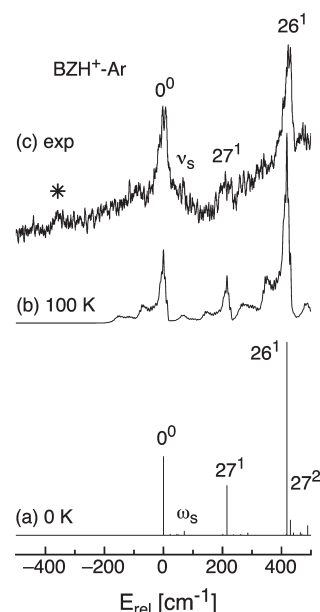


Figure 3. Franck–Condon simulations for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar(H)}$ at $T = 0\text{ K}$ (a, stick spectrum) and at $T = 100\text{ K}$ (b, 5 cm^{-1} convolution width) compared to the experimental spectrum of $\text{BZH}^+\text{-Ar}$. The energy scale, E_{rel} , is referenced to the S_1 origin of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar(H)}$ at $23\,770\text{ cm}^{-1}$.

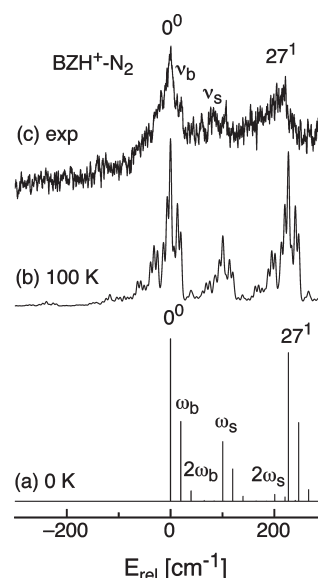


Figure 4. Franck–Condon simulations for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$ at $T = 0\text{ K}$ (a, stick spectrum) and at $T = 100\text{ K}$ (b, 5 cm^{-1} convolution width) compared to the experimental spectrum of $\text{BZH}^+\text{-N}_2$. The energy scale, E_{rel} , is referenced to the S_1 origin of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$ at $24\,098\text{ cm}^{-1}$.

for $T = 0\text{ K}$ (stick spectra) in order to establish the assignments of the principal vibrational transitions. Additional simulations are performed at various temperatures ($T = 100\text{ K}$ in the figures) and a convolution width of 5 cm^{-1} in order to reproduce band contours and sequence hot band transitions.

Comparison of the Franck–Condon simulation for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of *cis*- $\text{BZH}^+\text{-Ar(H)}$ at $T = 0\text{ K}$ and the experimental spectrum of $\text{BZH}^+\text{-Ar}$ in Figure 3 allows for an assignment of the transitions observed, in particular the intermolecular stretch fundamental (ν_s), which also occurs in combination with all intramolecular modes. The Franck–Condon activity in the two intermolecular bending modes is much less pronounced, confirming that the major intermolecular geometry change on S_1

excitation is along the intermolecular stretching coordinate. The simulation at 100 K (Figure 3b) reproduces also the signal attributed to hot band transitions of this isomer, e.g., in the red wing of the S_1 origin band (down to -200 cm^{-1}). However, these simulations clearly fail to account for the band marked with an asterisk, which provides further support for its assignment to the S_1 origin of the less stable $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ isomer.

Comparison of the Franck–Condon simulation for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$ at $T = 0\text{ K}$ and the experimental spectrum of $\text{BZH}^+\text{-N}_2$ in Figure 4 yields again good agreement and enables the assignment of the transitions observed, in particular the ν_s and ν_b fundamentals, which also occur in combination with the intramolecular ν_{27} mode. In comparison to $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\text{H})$, the intermolecular modes show higher activity, with two quanta in the stretch and in-plane bend modes having significant intensity. The simulation at 100 K (Figure 4b) reproduces the experimental spectrum well.

The ΔS_1 shifts are a direct measure for the change in the binding energies D_0 of the $\text{BZH}^+\text{-L}$ dimers upon S_1 excitation. The CC2/aug-cc-pVDZ binding energies in the S_0 state of 665, 1678, and 494 cm^{-1} for $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\text{H})$, $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$, and $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ are in excellent agreement with those determined previously at the MP2/6-311++G(2df,2pd) level (685, 1647, and 434 cm^{-1}).²⁰ In line with the IR spectra,²⁰ the H-bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\text{H})$ dimer is more stable than the π -bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ isomer. Moreover, the H-bond of $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ with $\text{L} = \text{N}_2$ is roughly 2.5 times stronger than with $\text{L} = \text{Ar}$ due to the larger parallel polarizability of N_2 and its additional quadrupole moment.^{40,41} The substantial blue shifts of $\Delta S_1 = +244$ and $+588\text{ cm}^{-1}$ imply that the H-bond strengths in the H-bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ dimers with $\text{L} = \text{Ar}$ and N_2 are reduced by $\sim 35\%$ upon S_1 excitation. This drastic change in the intermolecular interaction can be traced back to the substantial increase in the proton affinity of $cis\text{-BZH}^+$ upon electronic $\pi\pi^*$ excitation.^{30,31,33,40} The 1.41 eV red shift of the $\pi\pi^*$ transition energy of $cis\text{-BZH}^+$ ($S_1 = 2.95\text{ eV}$) upon protonation of neutral benzaldehyde ($S_2 = 4.36\text{ eV}$)⁴³ implies that the proton affinity of $cis\text{-BZH}^+$ increases from $\text{PA} = 834\text{ kJ/mol}$ ⁴⁴ to $\text{PA} = 970\text{ kJ/mol}$ upon $\pi\pi^*$ excitation. The higher PA of $cis\text{-BZH}^+$ in its S_1 state is directly reflected in a shorter OH bond (R_{OH}) and higher OH stretch frequency (ω_{OH}). As a result of the stronger intramolecular OH bond in the S_1 excited state, the acidity of the OH proton is reduced leading to a much weaker H-bond in S_1 as compared to S_0 for the $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ dimers. As is evident from Table 1, the weaker H-bonds in S_1 are visible not only in the reduced binding energies (D_0 's) of $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ but also in longer intermolecular H-bonds (R_{HL}) and lower intermolecular stretching frequencies (ω_s 's). The weaker H-bonds in S_1 also induce much smaller red shifts in the OH stretch frequency upon H-bonding ($\Delta\omega_{\text{OH}}$). According to the Franck–Condon principle, excitation of the intermolecular stretching modes are expected in the S_1 spectra of $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$, due to the elongation of the intermolecular bond. Indeed, there are weak features at 60 and 94 cm^{-1} above the 0^0 origins in the S_1 spectra of $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\text{H})$ and $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$, which are assigned to intermolecular stretch fundamentals (ν_s 's) by comparison with the calculated harmonic frequencies of $\omega_s = 71$ and 106 cm^{-1} , respectively. The relative intensities of the ν_s and origin bands are consistent with the Franck–Condon calculations, confirming the vibronic assignments. Moreover, the measured ν_s frequency of $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$ in the S_1 state (94 cm^{-1}) is lower than that observed in the S_0 state (123 cm^{-1}),²⁰ compatible with the weaker bond in the upper electronic state. S_1 excitation of $cis\text{-BZH}^+$ induces a strong

geometry change in the bond angles of the protonated formyl group, which gives rise to strong activity of the corresponding in-plane bend modes, ν_{26} and ν_{27} . Apparently, this affects also the low-frequency intermolecular bending coordinate in the H-bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$ dimer, giving rise to short progressions in ν_b ($\sim 20\text{ cm}^{-1}$).

In contrast to the H-bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ dimers, the S_1 origin of the π -bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ isomer is red-shifted compared to the monomer transition. Taking the dissociation energy of $D_0 = 494\text{ cm}^{-1}$ calculated at the CC2/aug-cc-pVDZ level, the experimental red shift of $\Delta S_1 = -58\text{ cm}^{-1}$ implies that the strength of the intermolecular π -bond increases by $\sim 12\%$ upon S_1 excitation, leading to a shorter Ar-ring separation ($R_{\text{L-ring}}$) and higher intermolecular stretch frequency (ω_s). As expected, intermolecular π -bonding to the aromatic ring has essentially no effect on the properties of the intramolecular OH bond. As $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\pi)$ is much less stable than $cis\text{-BZH}^+\text{-N}_2(\text{H})$, no signature of the former isomer is seen in the electronic spectra, in line with the previous IR spectra and the ab initio calculations.²⁰

The spectra of $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\text{H})$ and $cis\text{-BZH}^+\text{-Ar}(\pi)$ shown in Figure 2 correspond to the first electronic spectra of a protonated aromatic molecule interacting with a rare gas atom. Thus, it is instructive to compare the effects of $\pi\pi^*$ excitation in this prototypical system with the well characterized neutral counterparts.^{1,3,6,9,11,45} All complexes of neutral aromatic molecules with rare gas atoms investigated so far prefer intermolecular π -bonds, as the dispersion interactions between the rare gas and the highly polarizable aromatic π -electron system dominate the attraction.⁶ Electronic $\pi\pi^*$ excitation in antibonding π^* orbitals leads to an expansion of the aromatic ring, and thus to an increase in the polarizability of the π electrons, which in turn increases the dispersion forces.⁶ The resulting larger binding energy in the $\pi\pi^*$ excited state is then reflected by a red shift in the S_1 transition. This situation is similar to the corresponding protonated aromatic clusters featuring intermolecular π -bonds to rare gas atoms, with the main difference that the binding energy is enhanced in the charged species due to the additional charge-induced dipole interaction. H-bonding of rare gas atoms to neutral aromatic molecules has not been observed yet.⁶ However, it is the most stable binding motif for the corresponding ionized or protonated aromatic molecules featuring acidic NH or OH groups, due to the substantial additional induction interactions of the excess charge, which override the dispersion forces.^{6,16,46} To rationalize the effects of electronic $\pi\pi^*$ excitation on the strength of the H-bonds, the HOMO and LUMO orbitals of $cis\text{-BZH}^+$ are depicted in Figure 5.³⁰ S_1 excitation transfers substantial electron density from the aromatic ring to the protonated formyl group ($\Delta q = -0.3\text{ e}$). As a result, the functional group is less positively charged in the S_1 state as compared to the S_0 state ($+0.4\text{ e}$ versus $+0.7\text{ e}$), which substantially reduces the electrostatic and induction interactions, which are mainly responsible for the stabilization of the H-bonded $cis\text{-BZH}^+\text{-L}(\text{H})$ dimers.

4. Concluding Remarks

In conclusion, we presented the first electronic spectra of a protonated aromatic molecule interacting with a nonpolar ligand, namely $\text{BZH}^+\text{-Ar}$. Electronic $\pi\pi^*$ excitation has a drastic impact on the shape of the intermolecular interaction potential, with respect to both the interaction strength and the anisotropy. H-bonding to the OH group becomes much weaker in the S_1 state, whereas π -bonding is enhanced. This result is in contrast to neutral clusters, such as phenols, where both H-bonding and

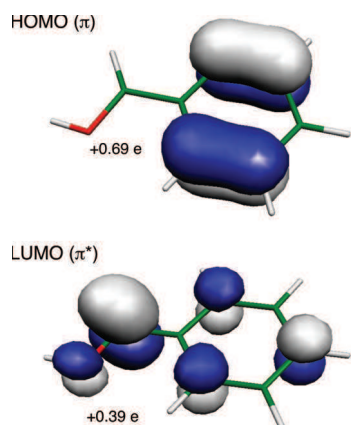


Figure 5. HOMO and LUMO orbitals involved in the $\pi\pi^*$ transition of *cis*-BZH⁺.³⁰

π -bonding are enhanced upon S_1 excitation.^{1,3,32} The significant increase in the proton affinity of BZH⁺ upon S_1 excitation gives rise to interesting photochemical processes in clusters with protic solvent molecules such as H₂O and CH₃OH (e.g., photoinduced intracuster proton transfer), which are currently investigated by IR and electronic spectroscopy.

Acknowledgment. This work was supported by Technische Universität Berlin, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DO 729/3), Fonds der Chemischen Industrie, and the DAAD ProCope program (D0707510). I.A. and C.J. acknowledge financial support from the PROCOPE 17832NK program.

References and Notes

- Müller-Dethlefs, K.; Dopfer, O.; Wright, T. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1845.
- Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. *Non-Covalent Interactions*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2010.
- Zhang, X.; Knee, J. L. *Faraday Discuss.* **1994**, *97*, 299.
- Kleinermanns, K.; Gerhards, M.; Schmitt, M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1785.
- Brutschy, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3891.
- Dopfer, O. *Z. Phys. Chem.* **2005**, *219*, 125.
- Ebata, T.; Fujii, A.; Mikami, N. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 331.
- Gonohe, N.; Abe, H.; Mikami, N.; Ito, M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3642.
- Neusser, H. J.; Krause, H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1829.
- Neusser, H. J.; Siglow, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3921.
- Kang, C.; Pratt, D. W. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 1.
- Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3628.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 3154.
- Douberly, G. E.; Ricks, A. M.; Schleyer, P. V. R.; Duncan, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4869.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 191.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1716.
- Pasker, F.; Solcà, N.; Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12793.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1537.
- Chakraborty, S.; Patzner, A.; Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 044307.
- Rizzo, T. R.; Stearns, J. A.; Boyarkin, O. V. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *28*, 481.
- Nagornova, N. S.; Rizzo, T. R.; Boyarkin, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4040.
- Fujihara, A.; Matsumoto, H.; Shibata, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1457.
- Bakker, J. M.; Sinha, R. K.; Besson, T.; Brugnara, M.; Tosi, P.; Salpin, J. Y.; Maitre, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12393.
- Polfer, N. C.; Oomens, J. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 468.
- Eyler, J. R. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 448.
- Fridgen, T. D. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 586.
- Prell, J. S.; Chang, T. M.; O'Brien, J. T.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7811.
- Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Fornarini, S.; Dopfer, O.; Lemaire, J.; Maitre, P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9352.
- Alata, I.; Omidyan, R.; Dedonder-Lardeux, C.; Broquier, M.; Juvet, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11479.
- Freiser, B. S.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3214.
- Rappoport, Z. *The Chemistry of Phenols*; Wiley: Weinheim, 2003.
- Antol, I.; Eckert-Maksic, M.; Klessinger, M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, *664–665*, 309.
- Mercier, S. R.; Boyarkin, O. V.; Kamariotis, A.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Cascella, M.; Rothlisberger, U.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16938.
- Chakraborty, S.; Omidyan, R.; Alata, I.; Nielsen, I. B.; Dedonder-Lardeux, C.; Broquier, M.; Juvet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11091.
- Dopfer, O. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 437.
- Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- Western, C. M. *PGOPHER*, version 7.0, A Program for Simulating Rotational Structure; University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- Chakraborty, S.; Patzner, A.; Lagutschenkov, A.; Langer, J.; Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 49.
- Roth, D.; Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4855.
- Bieske, E. J.; Dopfer, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3963.
- Alata, I.; Omidyan, R.; Broquier, M.; Dedonder, C.; Dopfer, O.; Juvet, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14456.
- Silva, C. R.; Reilly, J. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17111.
- Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413.
- Kalkman, I.; Brand, C.; Vu, C.; Meerts, W. L.; Svartsov, Y. N.; Dopfer, O.; Müller-Dethlefs, K.; Grimme, S.; Schmitt, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224303.
- Solcà, N.; Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 354.

JP109949Y

Conclusion et perspectives

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit était d'étudier les états électroniques excités de quelques molécules aromatiques protonées, préparées en phase gazeuse à une très basse température. Dans le passé, ces molécules ont été largement étudiées en solution [1–10], mais très peu d'information était disponible pour des molécules isolées, surtout en ce qui concerne les états excités et notamment les effets importants de solvation sur leurs propriétés intrinsèques [11–13]. Les petites molécules aromatiques que nous avons étudiées [14–21] peuvent être regrouper en quatre familles :

Les molécules polycycliques aromatiques protonées linéaires (benzène, naphthalène, anthracène, tétracène, pentacène).

Les molécules polycycliques aromatiques protonées non linéaires (fluorène, phénanthrène, pyrène).

Les molécules protonées contenant un « hétéro » atome (benzaldéhyde, salicyaldéhyde, 1-naphthol et 2-naphthol, indole, aniline).

Les agrégats protonés (dimère de benzène, naphthalène $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1,2,3$, naphthalène $(\text{NH}_3)_n$, $n=1,2,3$, benzaldéhyde (Ar, N_2)).

On a utilisé la photofragmentation par absorption laser comme méthode spectroscopique pour caractériser ces molécules, c'est-à-dire qu'on a enregistré le spectre d'absorption électronique $S_1 \leftarrow S_0$ de l'état fondamental vers le premier état excité. Les spectres enregistrés donnent des informations sur la nature de l'état excité (seuil de transition électronique, modes de vibration, dynamique ...). Ces informations sont complétées par des calculs *ab-initio* qui permettent de déterminer les énergies de différents isomères à l'état fondamental comme dans différents états excités, et donc de calculer les énergies des transitions électroniques verticales et adiabatiques vers ces états excités (S_1 , S_2 , S_3 ...) et simuler les différents modes vibrationnels de la molécule.

Le dispositif expérimental utilisé est composé de quatre éléments essentiels :

La source des ions froids : cette source a été réalisée en couplant une décharge électrique avec un jet supersonique. Plusieurs configurations des électrodes ont été utilisées : soit deux électrodes de forme cylindrique, soit deux grilles parallèles, soit enfin deux aiguilles entre lesquelles la décharge est établie. La distance entre les électrodes et la buse du jet a été ajustée pour avoir suffisamment de collisions et ainsi produire un nombre suffisant de molécules froides. La décharge est stable sur une longue durée.

La sélection en masse : elle est effectuée grâce à un spectromètre de masse de type Wiley-McLaren [22], le pouvoir séparateur est de l'ordre de $\frac{m}{\Delta m_{50\%}} \approx 460$. Avec cette résolution on

peut étudier des molécules protonées dont la masse est inférieure à 400 uma, sachant que la molécule étudiée de plus grande taille est le tétracène protoné, dont la masse est de 229,2 uma.

La photofragmentation par laser : Elle est produite par l'absorption de photons émis par des lasers accordables. Les lasers couvrent une région spectrale de 200 à 700 nm, avec des impulsions courtes d'environ 10 ns et une puissance crête variant de 15 à 80 mW.

La détection : on détecte les fragments neutres résultant de l'absorption laser, en utilisant des détecteurs MCPs « Microchannel plate » (galettes microcanaux).

Deux types de spectres ont été observés, suivant qu'ils montrent ou pas une progression vibrationnelle au seuil d'absorption électronique :

Le fait d'avoir une structure vibrationnelle montre que le changement de géométrie entre le premier état excité et l'état fondamental est peu important. Ce changement est toutefois plus important que celui produit lors de l'excitation $S_1 \leftarrow S_0$ des molécules neutres parentes, ce qui donne des spectres d'absorption des molécules protonées vibrationnellement plus riches que ceux des molécules neutre. Certains modes qui sont interdits pour la molécule neutre (facteur de Franck-Condon nul) deviennent actifs pour la molécule protonée.

Les molécules dont les spectres ne sont pas résolus vibrationnellement ont souvent subies une évolution dynamique dans l'état excité. Cette dynamique, généralement très rapide, est souvent due à une intersection conique avec l'état fondamental.

Les résultats correspondant aux molécules polycycliques aromatiques linéaires protonées montrent que leur spectre d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ est décalé vers le rouge (basse énergie) par rapport à celui des molécules neutres parentes. Ce décalage est dû au transfert de charge effectué dans le premier état excité. Le transfert de charge se produit en général depuis la partie non protonée de la molécule vers la partie protonée, la charge restant souvent localisée à proximité du proton. Pour les molécules neutres, l'énergie de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ diminue progressivement quand la taille de la molécule augmente. En revanche pour les molécules protonées, l'évolution de l'énergie de transition ne montre pas un comportement monotone (Figure 0-1). Le spectre correspondant à la transition de l'anthracène protoné est décalé vers le

bleu par rapport à celui du naphthalène protoné alors que celui de tétracène protoné est à nouveau décalé vers le rouge et celui du pentacène protoné vers le bleu par rapport à celui de tétracène protoné.

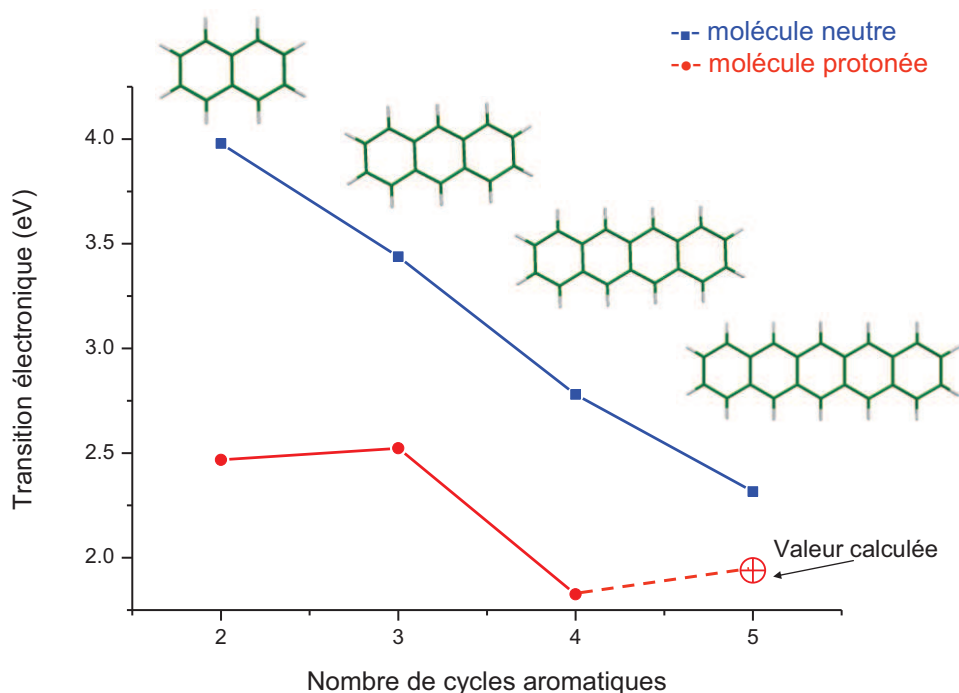


Figure 0-1: Energie de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ dans les molécules aromatiques neutres (naphtalène, anthracène, tétracène, pentacène) (en bleu), et pour les mêmes molécules protonées (en rouge).

Ce comportement vient de la nature de la transition électronique et du transfert de charge qui l'accompagne. Pour le naphthalène et le tétracène protoné la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est une transition depuis l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Il en résulte un transfert de charge plus important que dans les cas de l'anthracène et du pentacène protoné pour lesquelles la transition électronique a lieu entre l'orbitale HOMO-1 et l'orbitale LUMO.

Les spectres des molécules aromatiques non linéaires étudiées (fluorène, phénanthrène, pyrène) manifestent aussi un décalage vers le rouge dû à un transfert de charge dans le premier état excité. Le phénanthrène protoné subit une évolution dynamique après excitation, correspondant à une déformation importante, montrée par les calculs *ab-initio*, de la géométrie lors de la transition vers le premier état excité. Comme dans le cas des molécules linéaires, ces molécules sont « riches » en vibrations, ce qui, là encore, est dû à un changement de géométrie lors du passage vers S_1 .

Le benzaldéhyde, le salicyaldéhyde et l'aniline sont les molécules contenant un « hétéro » atome. Les spectres d'absorption du benzaldéhyde protoné et du salicyaldéhyde protoné sont résolus vibrationnellement. Les transitions $S_1 \leftarrow S_0$ sont décalées vers le rouge par rapport à celles des molécules neutres. Au contraire, le spectre de l'aniline protoné est non structuré et décalé cette fois vers le bleu par rapport à celui de son parent neutre.

Les calculs *ab-initio* effectués avec le programme TURBOMOLE [23] sont en général en bon accord avec les expériences, en particulier si on utilise la méthode de calcul MP2 [24] dans l'état fondamental et la méthode CC2 [25] dans l'état excité avec la base d'orbitales aug-cc-pVDZ. L'analyse des vibrations donne souvent des fréquences proches de celles observées expérimentalement. Un des intérêts majeurs que permettent ces calculs est de localiser la région spectrale dans laquelle se trouve la transition électronique, et ainsi de choisir le laser le mieux adapté.

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge des molécules aromatiques linéaires protonées ($n = 1, 2, 3, 4$ où n est le nombre de cycles aromatiques) semblent proches des spectres des UIR «unidentified InfraRed bands» (bandes infra rouge non-identifiées dans l'espace interstellaire) pour la même région spectral [26–29]. Toutefois si ces molécules sont présentes dans les UIR, leurs empreintes spectroscopiques peut aussi se manifester dans le visible où une série de bandes dénommées DIBs (diffuse interstellar bands) restent à attribuer.

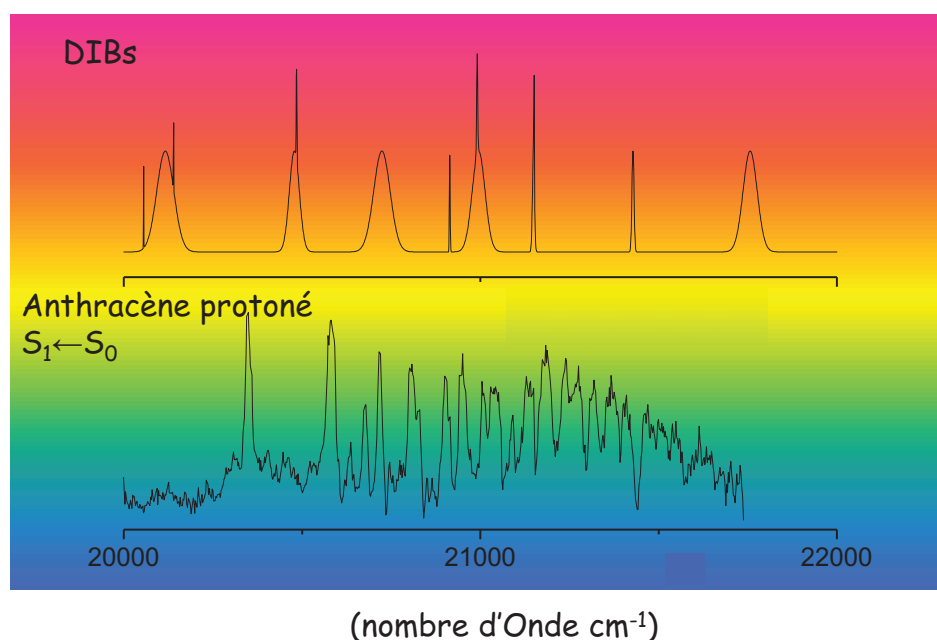


Figure 0-2: une comparaisons entre les raies d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ de l'anthracène protonné avec les raies de DIBs, dans la même région spectrale 460-500 nm.

Une comparaison entre les bandes d'absorption des DIBs et celles observées dans les présentes expériences (Figure 0-2) ne montrent pas de correspondance évidente. Le naphthalène protonné, l'anthracène protonné et le tétracène protonné ne seraient donc pas parmi les espèces responsables des bandes DIBs les plus intenses.

Cette thèse associe un travail expérimental à une analyse théorique apportant des informations sur les propriétés et les caractéristiques de plusieurs molécules aromatiques protonées. Ce sont les premières expériences qui ont pu donner des informations un peu précises sur des molécules protonées simples. Les résultats obtenus ouvrent en même temps de nouvelles perspectives pour un futur travail, soit pour compléter l'information sur ces molécules et élargir la famille des molécules étudiées, soit pour améliorer les techniques expérimentales.

Sur les systèmes que nous avons étudiés de nombreux points sont encore à élucider.

Pourquoi pour certaines molécules aromatiques le premier état excité ne reste pas plan alors qu'il l'est pour d'autres ? De ce point de vue, le cas du naphthalène est un cas d'école : l'isomère C_α reste plan dans S_1 et l'isomère C_β présente un minimum pour une géométrie pliée. Nous avons cherché des modèles simples qui permettent de comprendre cela mais pour l'instant rien ne semble concluant. Rien au niveau de la forme ou de l'occupation des orbitales ne paraît évident.

En ce qui concerne la durée de vie des états excités, aucune information n'a pour l'instant été obtenue. Dans le cas des acides aminés aromatiques protonés, une variation très importante de la durée de vie des états excités par rapport aux molécules neutres a été observée. Ainsi dans le tryptophane la durée de vie de l'espèce protonée est de quelques dizaines de femtosecondes et celle de la molécule neutre de l'ordre de la nanoseconde.

Nous n'avons pas non plus exploré la question des relaxations inter-systèmes. La molécule de benzaldéhyde ne fluoresce que très peu mais phosphoresce [30]. La conversion inter-système est très efficace. Qu'en est-il dans le cas de la molécule protonée ?

Toute notre détection est basée sur la fragmentation de ces molécules protonées. Quels sont les mécanismes mis en jeu. Dans tous les systèmes que nous avons étudiés les temps de fragmentation, quand nous avons pu les mesurer, sont très courts, inférieurs à quelques nanosecondes qui est notre résolution expérimentale. A cause du très faible rapport signal sur bruit nous n'avons pas pu mesurer le nombre de photons qui induisent la fragmentation. Quels sont les mécanismes de fragmentation dans ces molécules ? est-ce des mécanismes de fragmentation statistique apparaissant après conversion interne ou y a-t-il des fragmentations dans l'état excité comme la perte d'hydrogène observé par exemple lors de l'excitation du tryptophane protoné [31] ?

La forme protonée la plus stable dans l'état fondamental ne l'est pas toujours dans l'état excité. De plus, les barrières à l'isomérisation semblent (du moins à l'état fondamental) relativement basses (1 eV) et sont sans doute plus faibles à l'état excité. Ce phénomène peut

expliquer les résultats obtenus pour l'aniline protoné, mais peut-on en avoir une signature spectroscopique dans d'autres systèmes ?

Nous nous sommes limités ici à l'étude expérimentale de la transition vers le premier état excité, et c'est seulement au moyen de calculs *ab-initio* que nous avons pu obtenir des informations concernant les états électroniques plus élevés S_2 et S_3 . Il est d'un grand intérêt de caractériser ces états, en particulier pour les confronter avec les spectres des DIBs. Le tétracène protoné, molécule contenant 18 atomes de carbone est la molécule de plus grande taille que nous avons étudié. On suppose que les molécules possédant moins de 30 atomes de carbone ne sont, en fait, pas capables de résister à l'irradiation UV présente dans le milieu interstellaire [32] [33]. Poursuivre l'étude des molécules aromatiques protonées de plus grande taille est donc nécessaire pour vérifier l'interprétation des DIBs.

Enfin nous avons vu que pour de nombreuses molécules l'affinité protonique de l'état excité est beaucoup plus grande que celle de l'état fondamental. Une excitation optique permet donc de faire un saut de pH très important et donc d'induire des réactions de transfert de proton dans des conditions bien contrôlées dans des agrégats moléculaire. Il faut noter que ce type d'étude avait été entreprise il y a une trentaine d'année sur des agrégats neutres [34], [35] mais il s'avère que toutes les dynamiques obtenues sont en fait le résultat de processus d'évaporation d'agrégats et qu'aucune dynamique correspondant au transfert de proton n'a jamais été observée [36].

D'un point de vue expérimental, dans presque tous les spectres enregistrés, on a observé un fond d'absorption dont l'intensité croît avec l'énergie. Ce fond, comme l'a montré l'étude théorique développée dans le chapitre II, est dû à la présence des molécules chaudes dans le faisceau ionique. L'amélioration de la décharge électrique elle-même et la recherche de meilleures conditions de refroidissement pour différents gaz devraient donner des spectres mieux résolus et permettre d'obtenir ainsi des informations sur les hauts niveaux de vibration de la molécule. Il est aussi possible d'étudier les molécules protonées produites par d'autres techniques concernant soit la production des ions soit leur refroidissement, telles, par exemple, la génération d'ions avec une source de type « Electrospray » [31], [37] et leur refroidissement dans un piège ionique refroidi à l'hélium [38–42].

Des expériences du type pompe-sonde permettraient d'approfondir l'étude de la dynamique associée à l'évolution de la structure moléculaire après transition vers le premier état excité, et mieux comprendre le transfert de proton vers d'autre sites de protonation. La détection et l'analyse des fragments produits apporteraient des informations complémentaires sur les mécanismes de fragmentation [31], [43], [44].

Bibliographie la conclusion et les perspectives

- [1] G. A. Olah and A. M. White, "Stable carbonium ions. LXIV. Protonated carbonic acid (trihydroxycarbonium ion) and protonated alkyl (aryl) carbonates and hydrogen carbonates, and their cleavage to protonated carbonic acid and carbonium ions. The possible role of protonated carbonic aci," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, no. 7, pp. 1884-1889, Mar. 1968.
- [2] G. A. Olah, J. Sommer, and E. Namanworth, "Stable carbonium ions. XLI. Protonated aliphatic alcohols and their cleavage to carbonium ions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 14, pp. 3576-3581, Jul. 1967.
- [3] G. A. Olah, D. H. O'Brien, and M. Calin, "Stable carbonium ions. XLII. Protonated aliphatic aldehydes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 14, pp. 3582-3586, Jul. 1967.
- [4] G. A. Olah and P. Kreienbuehl, "Stable carbonium ions. L. Protonated imines," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 18, pp. 4756-4759, Aug. 1967.
- [5] G. A. Olah, D. H. O. Brien, and M. Calin, "Stable Carbonium Ions. XLII.la Protonated Aliphatic Aldehydes," vol. I, pp. 3582-3586, 1967.
- [6] G. A. Olah, K. Laali, and O. Farooq, "Aromatic substitution. 52. Superacid-catalyzed carbonylation of aromatics with carbon monoxide," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 9, pp. 1483-1486, May 1985.
- [7] G. A. Olah, N. Lecture, and L. Angeles, "My Search for Carbocations and Their Role in Chemistry (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 13-14, pp. 1393-1405, 1995.
- [8] G. A. Olah, G. Rasul, C. York, and G. K. S. Prakash, "Superacid-Catalyzed Condensation of Benzaldehyde with Benzene. Study of Protonated Benzaldehydes and the Role of Superelectrophilic Activation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 45, pp. 11211-11214, Nov. 1995.
- [9] G. A. Olah, M. Tashiro, S. Kobayashi, and M. Mark, "Aromatic substitution. XXVII. Friedel-Crafts benzylation of toluene and benzene with substituted benzyl chlorides. Substituent effects in the electrophilic substituting agent affecting the nature of the transition state as reflected by substrate and posit," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 21, pp. 6369-6371, Oct. 1970.

- [10] G. A. Olah and A. M. White, "Stable carbonium ions. XCI. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of carbonium ions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 21, pp. 5801-5810, Oct. 1969.
- [11] S. Fornarini, M. Views, O. N. Aromatic, and S. R. By, "Mechanistic views on aromatic substitution reactions by gaseous cations," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 15, no. 6, pp. 365-389, 1996.
- [12] D. Kuck, "Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part II. Gas phase ion chemistry of protonated alkylbenzenes (alkylbenzenium ions)," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 9, no. 6, pp. 583-630, 1990.
- [13] S. Fornarini and M. E. Crestoni, "Gaseous Arenium Ions at Atmospheric Pressure, Elementary Reactions and Internal Solvation Effects," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 12, pp. 827-834, Oct. 1998.
- [14] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, E. Marceca, and C. Dedonder-Lardeux, "Role of the Charge-Transfer State in the Electronic Absorption of Protonated Hydrocarbon Molecules.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 393, no. 14, pp. 17483-17489, Nov. 2010.
- [15] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, and C. Jouvét, "Protonated salicylaldehyde: Electronic properties," *Chemical Physics*, vol. 399, no. 0, pp. 224-231, May 2012.
- [16] I. Alata et al., "Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene-(H₂O)_n = 1,2]H⁺," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 7, p. 074307, 2011.
- [17] I. Alata, R. Omidyan, C. Dedonder-Lardeux, M. Broquier, and C. Jouvét, "Electronically excited states of protonated aromatic molecules: benzaldehyde," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 48, pp. 11479-11486, 2009.
- [18] I. Alata, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, and E. Marceca, "Electronic excited states of protonated aromatic molecules: Protonated Fluorene," *Chemical Physics*, vol. 393, no. 1, pp. 25-31, Jan. 2012.
- [19] I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, C. Dedonder, O. Dopfer, and C. Jouvét, "Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules: naphthaleneH⁺," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 43, pp. 1-3, Nov. 2010.
- [20] S. Chakraborty et al., "Protonated Benzene Dimer: An Experimental and Ab Initio Study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 11091-11097, Jul. 2009.

- [21] A. Patzer, M. Zimmermann, I. Alata, C. Jouvet, and O. Dopfer, "Electronic Spectra of Protonated Benzaldehyde Clusters with Ar and N₂: Effect of $\pi\pi^*$ Excitation on the Intermolecular Potential," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 178, no. Figure 1, pp. 159-178, 2010.
- [22] W. C. Wiley and I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, no. 12, p. 1150, 1955.
- [23] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, and C. Kölmel, "Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole," *Chemical Physics Letters*, vol. 162, no. 3, pp. 165-169, 1989.
- [24] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Physical Review*, vol. 46, no. 7, p. 618, Oct. 1934.
- [25] O. Christiansen, "The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 5–6, pp. 409-418, Sep. 1995.
- [26] A. M. Ricks, G. E. Douberly, M. A. Duncan, and A. M. R. and G. E. D. and M. A. Duncan, "The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands," *The Astrophysical Journal*, vol. 702, no. 1, p. 301, 2009.
- [27] D. Zhao, J. Langer, J. Oomens, and O. Dopfer, "Infrared spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbon molecules: Azulene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 18, p. 184307, Nov. 2009.
- [28] H. K. and J. L. and J. O. and O. Dopfer, "Infrared Spectra of Isolated Protonated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 706, no. 1, p. L66, 2009.
- [29] G. E. Douberly, a M. Ricks, P. v. R. Schleyer, and M. a Duncan, "Infrared Spectroscopy of Gas Phase Benzenium Ions: Protonated Benzene and Protonated Toluene, from 750 to 3400 cm⁻¹," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 22, pp. 4869-4874, May 2008.
- [30] H. Abe, S.-ichi Kamei, N. Mikami, and M. Ito, "Sensitized phosphorescence excitation spectra of biacetyl, benzaldehyde and benzophenone in supersonic jets," *Chemical Physics Letters*, vol. 109, no. 3, pp. 217-220, Aug. 1984.
- [31] V. Lepere et al., "Comprehensive characterization of the photodissociation pathways of protonated tryptophan," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 13, p. 134313, 2007.

- [32] V. L. Page, T. P. Snow, and V. M. Bierbaum, "Hydrogenation and Charge States of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diffuse Clouds. II. Results," *The Astrophysical Journal*, vol. 584, no. 1, p. 316, 2003.
- [33] A. Pathak and P. J. Sarre, "Protonated PAHs as carriers of diffuse interstellar bands," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 391, no. 1, p. L10-L14, 2008.
- [34] S. K. Kim et al., "Solvation Ultrafast Dynamics of Reactions. 8. Acid-Base Reactions in Finite-Sized Clusters of Naphthol in Ammonia, Water, and Piperidine," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 19, pp. 7421-7435, May 1995.
- [35] S. K. Kim, J.-K. Wang, and A. H. Zewail, "Femtosecond pH jump: dynamics of acid—base reactions in solvent cages," *Chemical Physics Letters*, vol. 228, no. 4–5, pp. 369-378, Oct. 1994.
- [36] O. David, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvet, "Is there an excited state proton transfer in phenol (or 1-naphthol)-ammonia clusters Hydrogen detachment and transfer to solvent: a key for non-radiative processes in clusters," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 21, no. 3, pp. 499-523, 2002.
- [37] V. Lepere et al., "Characterization of neutral fragments issued from the photodissociation of protonated tryptophane," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 39, pp. 5330-5334, 2007.
- [38] J. A. Stearns, M. Guidi, O. Boyarkin, and T. R. Rizzo, "Conformation-Specific Spectroscopy and Photodissociation of Cold, Protonated Tyrosine and Phenylalanine," vol. 154322, no. 2007, 2012.
- [39] O. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo, "Electronic Spectroscopy of Cold, Protonated Tryptophan and Tyrosine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 9, pp. 2816-2817, Mar. 2006.
- [40] S. R. Mercier et al., "Microsolvation Effects on the Excited-State Dynamics of Protonated Tryptophan," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 51, pp. 16938-16943, Dec. 2006.
- [41] T. R. Rizzo, J. a. Stearns, and O. Boyarkin, "Spectroscopic studies of cold, gas-phase biomolecular ions," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 481-515, Jul. 2009.

- [42] M. Guidi, U. J. Lorenz, G. Papadopoulos, O. Boyarkin, and T. R. Rizzo, "Spectroscopy of protonated peptides assisted by infrared multiple photon excitation.," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 5. pp. 797-799, 2009.
- [43] U. Kadhane et al., "Photodissociation of protonated tryptamine and its supramolecular complex with 18-crown-6 ether: Dissociation times and channels, absorption spectra, and excited states calculations," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 1–3, pp. 57-61, Sep. 2009.
- [44] V. Lepère et al., "Characterization of neutral fragments issued from the photodissociation of protonated tryptophane.," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 39, pp. 5330-4, Oct. 2007.