

Université de Sherbrooke

**MESURE PAR SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ÉNERGIE
ÉLECTRONIQUES DE LA SECTION EFFICACE DES
DOMMAGES CAUSÉS PAR L'IMPACT DES ÉLECTRONS DE
BASSE ÉNERGIE SUR DES FILMS CONDENSÉS DE
TÉTRAHYDROFURANE**

par
Simon-Philippe Breton

Département de radiobiologie et médecine nucléaire

**Mémoire présenté à la faculté de médecine
en vue de l'obtention du grade de
maître ès sciences (M.Sc.) en radiobiologie**

Janvier 2005

RÉSUMÉ

MESURE PAR SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUES DE LA SECTION EFFICACE DES DOMMAGES CAUSÉS PAR L'IMPACT DES ÉLECTRONS DE BASSE ÉNERGIE SUR DES FILMS CONDENSÉS DE TÉTRAHYDROFURANE

Simon-Philippe Breton

Mémoire présenté à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en radiobiologie

Département de radiobiologie et médecine nucléaire, Faculté de médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

L'interaction de la radiation ionisante avec la matière biologique implique la formation d'une très grande quantité d'électrons de basse énergie, pour la plupart en deçà de 20 eV, qui déposeront ultimement la plus grande partie de l'énergie transportée par cette radiation. Il est connu que ces électrons peuvent causer des dommages très importants à l'acide désoxyribonucléique (ADN) d'une cellule. Cependant, la connaissance des mécanismes par lesquels ces dommages sont créés demeure incomplète.

Nous avons étudié l'effet des électrons de basse énergie (i.e., 1 - 18.5 eV) sur des films minces d'un analogue au désoxyribose de l'ADN, soit le tétrahydrofurane (THF), condensés sur un séparateur inerte de krypton. Nous avons observé à l'aide de spectres d'excitations vibrationnelle et électronique que l'exposition à ces électrons pouvait impliquer l'ouverture du cycle de la molécule de THF résultant en la formation d'un composé de type aldéhyde, identifié avec le plus de certitude comme étant du butyraldéhyde. Nous avons utilisé la spectroscopie des pertes d'énergie électronique pour mesurer *in situ* l'apparition d'aldéhyde à l'aide de ses transitions électroniques

$^{3,1}(n \rightarrow \pi^*)$ et $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$. La formation d'aldéhyde fut premièrement étudiée en fonction du temps d'exposition aux électrons ainsi que de l'épaisseur du film condensé. L'augmentation linéaire de l'apparition du produit, initialement observée en fonction de ces deux derniers paramètres, porte la signature d'un événement simple. Ce dernier est défini par l'effet d'un seul électron provoquant la fragmentation ou encore la décomposition d'une molécule, celle-ci ne nécessitant alors aucune interaction avec les molécules avoisinantes. Le taux de formation est aussi étudié en fonction de l'énergie des électrons, et calibré selon une section efficace absolue de production d'aldéhyde. Cette dernière est caractérisée par la présence de structures en fonction de l'énergie incidente. L'une de ces structures à basse énergie fut reliée à une résonance de forme déjà observée dans des films multicouches de THF, alors que nous suggérons que les structures à plus haute énergie proviennent de la formation de résonances de type coeur excité. Ces dernières résulteraient de transitions électroniques d'orbitales liantes en ce qui concerne la liaison C-O de la molécule de THF, vers l'une ou l'autre des deux premières orbitales de valence non occupées, possédant un caractère antiliant quant à ce lien, accompagnées de l'attachement temporaire de l'électron incident dans l'une de ces dernières orbitales. L'autodétachement d'un électron mènerait alors à la formation d'états neutres dissociatifs. Les transitions proposées impliquant des orbitales possédant un caractère liant ou antiliant concernant la liaison C-O de la molécule de THF, le bris de celle-ci serait favorisé. Suivrait alors la formation d'un biradical évoluant finalement vers la création d'un lien double C=O et ainsi d'un produit de type aldéhyde.

Mots clés: tétrahydrofurane, électron, phase condensée, dissociation, section efficace

*"Mauvais temps, sois béni!
Sans toi,
Il n'y aurait pas toutes ces créations
Étalées par beau temps!"*

-Félix Leclerc

AVANT-PROPOS

Ce mémoire présente un article scientifique regroupant les principaux résultats des travaux que j'ai effectués depuis mon inscription au programme de maîtrise en radiobiologie. La rédaction de cet article fut sous ma responsabilité, avec le soutien de M. Marc Michaud. Il compte également comme coauteurs Claudia Jäggle, Dr Petra Swiderek, ainsi que Dr Léon Sanche. Cet article a été soumis pour publication dans *The Journal of Chemical Physics* le 16 août 2004, et a été accepté pour publication le 20 septembre 2004. J'ai aussi contribué de façon expérimentale à un autre article qui sera intitulé "*Products and reaction sequences in tetrahydrofuran exposed to low-energy electrons*". Ce dernier aura comme première auteure Claudia Jäggle, et comme autres coauteurs Dr Petra Swiderek, Marc Michaud, et Dr Léon Sanche. Cet article est encore à ce jour malheureusement trop fragmentaire pour être inclus dans le présent mémoire.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES SIGLES, ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	III
RÉSUMÉ.....	A
I. INTRODUCTION.....	1
II. DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.....	10
III. RÉSULTATS.....	12
III.1 ARTICLE NO 1: DAMAGE INDUCED BY LOW-ENERGY ELECTRONS IN SOLID FILMS OF TETRAHYDROFURAN.....	12
IV. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	23
REMERCIEMENTS.....	32
RÉFÉRENCES.....	34

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Spectres d'énergie perdue par des électrons de 15.5 eV pour exciter des états vibrationnels dans (a) un film de dix couches de THF suivant une faible et une grande exposition à ces mêmes électrons (b) des films semblables d'acétaldéhyde, de propionaldéhyde et de butyraldéhyde suivant une faible exposition aux électrons.....	15
Figure 1.2	Spectres d'énergie perdue par des électrons de 14 eV pour exciter des états électroniques dans (a) un film de quatre couches de THF condensé sur un espaceur de Kr suivant une faible, moyenne et grande exposition à ces mêmes électrons (b) des films de quatre couches d'acétaldéhyde, de propionaldéhyde et de butyraldéhyde condensés sur un espaceur de Kr suivant une faible exposition aux électrons.....	16
Figure 1.3	Spectres d'énergie perdue par des électrons de 14 eV pour exciter des états électroniques dans des films de quatre couches de THF condensés sur un espaceur de Kr (a) suivant une exposition de 10 min à des électrons ayant différentes énergies (b) avant exposition....	16
Figure 1.4	Évolution du signal d'aldéhyde produit par un faisceau d'électrons de 14 eV incident sur un film de quatre couches de THF condensé sur un espaceur de Kr en fonction du temps d'exposition à ces mêmes électrons.....	17
Figure 1.5	Taux de production d'aldéhyde pour des électrons incidents de 14 eV en fonction de l'épaisseur des films de THF condensés sur un espaceur de Kr.....	17
Figure 1.6	Signal de butyraldéhyde provenant de films de quatre couches de THF contenant de 0 à 6% de butyraldéhyde et déposés sur un espaceur de Kr.....	17
Figure 1.7	Dépendance en énergie de la section efficace de production d'aldéhyde par impact d'électrons.....	18
Figure 1.8	Corrélation entre les taux de production d'aldéhyde et le signal intégré entre 7 et 8 eV dans les premiers spectres d'énergie perdue à 14 eV sur des films de quatre couches de THF condensés sur un espaceur de Kr.....	18
Figure 1.9	Profils en X et Y de l'impression laissée à la surface d'un film de THF suivant des expositions à trois énergies différentes d'électrons..	19
Figure 1.10	Seuils thermodynamiques et mécanismes de réaction les plus probables menant à la formation de composés contenant un groupement carbonyle suivant la décomposition du THF par des électrons de basse énergie.....	19

LISTE DES SIGLES, ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES

AA	Acétaldéhyde.
BA	Butyraldéhyde.
DEA	Attachement électronique dissociatif (Dissociative Electron Attachment).
E_0	Énergie incidente des électrons.
eV	Electron-Volt ($= 1.6 \times 10^{-19}$ joule).
meV	10^{-3} eV.
MeV	10^6 eV.
EEL	Énergie perdue des électrons (Electron Energy Loss).
ESD	Désorption stimulée par impact électronique (Electron Stimulated Desorption).
FWHM	Pleine largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum).
HREEL	Spectrométrie électronique à haute résolution (High Resolution Electron Energy Loss).
I_0	Courant d'électrons incident sur la cible.
LEE	Électron de basse énergie (Low-Energy Electron).
MO	Orbitale moléculaire (Molecular Orbital).
PA	Propionaldéhyde.
S_0	Surface du faisceau d'électrons à la cible.
σ_p	Section efficace de production d'un fragment.
THF	Tétrahydrofurane.
UHV	Hyper vide (Ultra High Vacuum).

I. INTRODUCTION

La radiobiologie a pour objectif d'étudier l'effet de la radiation ionisante dans la matière biologique. Il est connu en radiobiologie que la sensibilité d'une cellule aux radiations est corrélée aux dommages induits dans son acide désoxyribonucléique (ADN), et que l'interaction de ces dernières avec l'ADN peut mener à la carcinogenèse, à la mutagenèse, ou à la mort cellulaire (VON SONNTAG, 1987; YAMAMOTO, 1976). Par ailleurs, il est aussi accepté que les effets génotoxiques des radiations ionisantes ne sont pas produits par le simple impact direct des quanta d'énergie primaires, mais plutôt par les espèces secondaires générées par ceux-ci (VON SONNTAG, 1987). Les électrons de basse énergie constituent les espèces secondaires les plus nombreuses (~ 40000 par MeV) générées le long des traces d'ionisation résultant du passage d'une radiation ionisante dans le matériel biologique (LAVERNE et PIMBLOTT, 1995), avec une énergie pour la plupart d'entre eux située en deçà de 20 eV (COBUT *et al.*, 1998). Il a été démontré que ceux-ci, même avec des énergies inférieures au seuil d'ionisation, pouvaient causer des dommages importants, dont des cassures double brin dans l'ADN (BOUDAIFFA *et al.*, 2001). Une compréhension des mécanismes de base par lesquels les électrons de basse énergie peuvent endommager l'ADN permet donc d'expliquer plusieurs aspects des actions biologiques de la radiation, et peut ultimement profiter au développement de stratégies de radiothérapie pour le traitement de maladies comme le cancer. La phase condensée se rapprochant le plus des conditions présentes dans le milieu biologique, elle est susceptible de fournir les informations les plus pertinentes sur l'action des radiations dans ce milieu.

L'épine dorsale de l'ADN est formée d'une série de désoxyriboses reliés par des groupements phosphate, auxquels les bases sont attachées. Afin de contribuer à la compréhension des mécanismes de déposition d'énergie de la radiation ionisante dans l'ADN, plusieurs études sur l'effet des électrons de basse énergie ont été effectuées récemment sur certains de ses constituants analysés séparément (ABDOUL-CARIME *et al.*, 2000, 2001, 2002; DUGAL *et al.*, 1999, 2000; ABOUAF *et al.*, 2003). Le rassemblement de l'information provenant de ces études permet d'obtenir une compréhension globale de l'effet des électrons de basse énergie sur la molécule d'ADN. Des études ont aussi été effectuées dernièrement sur des analogues au désoxyribose peuplant l'épine dorsale de l'ADN, dont la molécule de tétrahydrofurane (THF) (ANTIC *et al.*, 1999, 2000; LEPAGE *et al.*, 1998). L'étude de cette molécule est très pertinente, puisqu'elle permet de mieux comprendre les mécanismes de déposition d'énergie concernant le cycle particulier du désoxyribose qui, lorsque qu'il subit une fragmentation résultant en son ouverture, peut mener à la formation d'un bris simple brin dans l'ADN.

Dans une étude préliminaire effectuée sur des films condensés de THF (ANTIC *et al.*, 1999), il avait été observé que l'exposition prolongée du THF à des électrons de basse énergie avait pour conséquence l'apparition d'une bande d'excitation électronique aux alentours de 4.3 eV, provenant de l'excitation électronique d'un produit de dégradation. Mentionnons qu'une telle étude utilise la notion de signature spectroscopique. Les niveaux d'excitation d'une molécule dépendant de la nature et de la position des atomes qui la composent, chaque molécule porte une signature spectroscopique caractéristique qui peut être utilisée pour identifier sa présence dans un spectre donné. Cette dernière étude a constitué le point de départ du présent travail de recherche, où nous avons eu pour

objectif d'étudier plus en détail la fragmentation de la molécule de THF en phase condensée suivant l'impact d'électrons de basse énergie, en identifiant les produits formés et en calibrant leur apparition par l'intermédiaire d'une section efficace absolue de production. Notons que la section efficace représente une probabilité d'interaction par particule cible. Il s'agit d'une quantité très utilisée en radiobiologie, qui est essentielle à la simulation numérique des effets causés par la radiation ionisante lors de son passage dans la matière biologique.

Les électrons de basse énergie générés par l'intermédiaire de la radiation ionisante peuvent transmettre leur énergie de différentes façons au milieu. La plus efficace d'entre elles consiste en la formation de résonances électroniques, qui sont définies comme l'attachement temporaire d'un électron sur un atome ou une molécule (SCHULZ, 1973a, b). Une résonance ne peut se produire qu'à certaines énergies précises pour lesquelles l'attachement de l'électron est possible dans une orbitale vide, d'où un comportement spécifique en fonction de l'énergie pour les phénomènes liés à la formation de résonances. Ceci n'est pas le cas des phénomènes résultant de l'excitation directe, ou non résonante, d'une molécule, lesquels présentent plutôt un comportement monotone en fonction de l'énergie. Les résonances sont généralement classées en deux catégories principales (SCHULZ, 1973a, b). La résonance de forme (*shape resonance*), ou résonance à une particule, définie par l'attachement d'un électron par la barrière de potentiel créée par le moment cinétique angulaire de l'électron, constitue la première catégorie. La deuxième catégorie est appelée résonance à coeur excité (*core-excited resonance*), ou résonance à un trou et deux particules. Elle résulte de la promotion d'un électron de la molécule vers une orbitale libre, résultant en la formation d'un état nommé parent,

accompagnée de l'attachement de l'électron incident à cette orbitale. Puisque la formation d'une résonance implique que l'électron demeure plus longtemps ($10^{-10} - 10^{-15}$ sec) au voisinage de la molécule (SCHULZ, 1973a, b) que le temps normal de diffusion ($10^{-16} - 10^{-17}$ sec aux énergies considérées) (SHIMAMURA et TAKAYANAGI, 1984; CHANDRASEKHAR et JORGENSEN, 1982), l'effet de cet électron sur la molécule est de beaucoup augmenté. Les transferts d'énergie sont donc favorisés, de même qu'une distorsion plus efficace de cette dernière, dont l'amplitude dépendra du temps de vie de la résonance, qui constitue l'une de ses caractéristiques principales. L'ion négatif transitoire formé évolue selon différents canaux de décroissance (SANCHE, 1995) dont certains peuvent impliquer la dissociation de la molécule ou des excitations vibrationnelles et électroniques. Les sections efficaces pour ces phénomènes sont alors grandement affectées par la présence d'une résonance. L'électron pourra par exemple s'autodétacher de la molécule pour la laisser dans un état excité vibrationnellement ou électroniquement. Ce dernier, s'il est dissociatif, entraînera la séparation de la molécule en fragments neutres. Pour un temps de vie plus long et un ion négatif transitoire dissociatif dans la région de Franck-Condon, la molécule pourra se dissocier en un anion et un ou plusieurs fragments neutres, selon un processus appelé attachement dissociatif (*dissociative electron attachment*, DEA). Si l'ion négatif transitoire possède une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule, celui-ci pourra émettre deux électrons. Dans l'éventualité où l'ion positif résultant est dissociatif, la molécule pourra se dissocier en un cation et un ou plusieurs fragments neutres.

Le concept d'orbitale moléculaire fut utilisé pour étudier les résonances propres à la molécule de THF. Les orbitales moléculaires peuvent être schématisées à partir

d'orbitales dites de groupe, localisées sur des petits groupes d'atomes (CH_2 , CH_3 , ...) souvent récurrents et formant en quelque sorte les matériaux de base de la molécule, et d'orbitales dites de liaison, qui sont concentrées entre deux atomes donnés (C-H, C-C, ...). Ces orbitales sont généralement classées comme symétriques (σ) ou antisymétriques (π) par rapport à un plan de symétrie locale. Ainsi, de la même façon que la molécule est constituée en rassemblant ces groupes d'atomes ou liens, les orbitales moléculaires sont construites en combinant ces orbitales de groupe et de liaison. Si les éléments de symétrie locaux sont préservés dans la molécule, ces dernières orbitales peuvent se combiner en phase ou antiphase pour former des orbitales moléculaires ayant des caractères liants (σ , π) ou antiliants (σ^* , π^*), respectivement. Les orbitales moléculaires sont généralement délocalisées dans toute la molécule, mais peuvent aussi se retrouver localisées sur un atome distinct donné et ainsi posséder un caractère dit non-liant n . La nature ainsi que la représentation plus précise de ces orbitales sont obtenues à partir de calculs *ab initio* de la structure électronique de la molécule. Des exemples concernant plusieurs molécules, dont l'oxyde d'éthylène, se retrouvent entre autres dans *The Chemist's Book of Orbitals* (JORGENSEN et SALEM, 1973). Les orbitales moléculaires ainsi obtenues et correspondant à des niveaux d'énergie négatifs (positifs) sont réelles (virtuelles). Généralement, les orbitales réelles sont occupées par des électrons dans l'état fondamental de la molécule, alors que les orbitales virtuelles sont vides. Il faut noter, cependant, que ces dernières ont la possibilité de devenir réelles si la molécule possède une charge positive nette, par exemple si un électron est enlevé de celle-ci. En effet, une orbitale virtuelle vide dans une molécule neutre peut correspondre à une orbitale réelle vide de l'ion positif si suffisamment abaissée ou stabilisée en énergie. Dans le même sens,

une ionisation double permettrait à encore plus d'orbitales virtuelles de devenir réelles dû à la présence d'un plus grand potentiel positif attractif. Une orbitale virtuelle peut aussi devenir réelle lorsqu'un électron est promu d'une orbitale réelle vers ces mêmes orbitales virtuelles, dans le cas où ces dernières ne sont pas à trop haute énergie. Ainsi nous pouvons visualiser une excitation électronique de valence comme une transition d'un électron d'une orbitale réelle remplie vers une orbitale de valence vide qui devient réelle dû à l'apparition du trou positif formé derrière l'électron. Les orbitales réelles sont généralement liantes et contiennent des électrons participant activement aux liaisons dans la molécule. Le fait d'enlever un électron d'une telle orbitale, lorsqu'elle est localisée entre deux atomes donnés, peut affaiblir le lien entre ceux-ci, et mener éventuellement à son bris. Les orbitales non-liantes ne participent pas aux liaisons dans la molécule. Un exemple en est l'orbitale (n) de la molécule de THF, contenant deux électrons non-liants très localisés autour de l'atome d'oxygène. Le seul départ d'un électron d'une telle orbitale n'est pas supposé perturber la molécule outre mesure et contribuer à sa fragmentation. Les orbitales antiliantes, lorsqu'elles contiennent un électron, ont un effet perturbateur sur la molécule, et lorsque localisées entre deux atomes donnés, peuvent affaiblir leur liaison, voire même la casser.

Nous avons utilisé la spectroscopie d'énergie perdue par les électrons (EEL) pour mesurer la formation de produits résultant du bombardement par des électrons de basse énergie de films condensés de THF. Ce type de spectroscopie permet de détecter *in situ* la formation de produits neutres résultant de l'exposition d'une molécule donnée à des électrons de basse énergie, en utilisant le même faisceau pour le bombardement ainsi que pour l'analyse des produits obtenus. En effet, il est possible d'obtenir des spectres

d'énergie perdue caractéristiques de la molécule d'intérêt soumise au faisceau d'électrons. Suite à l'exposition aux électrons, des dommages peuvent avoir lieu dans le film, de nouveaux produits étant alors générés. Ceux-ci auront aussi leur signature dans les spectres d'énergie perdue mesurés, et pourront donc être identifiés à même le film condensé.

Dans la présente étude, nous avons constaté la formation de produits résultant de l'impact d'électrons de basse énergie sur des films condensés de THF. L'acquisition de spectres d'énergies vibrationnelle et électronique perdues suivant l'exposition du THF aux électrons de basse énergie nous a permis d'identifier la nature des produits formés. Nous avons par la suite utilisé une technique proposée pour la première fois pour l'étude de la formation de monoxyde de carbone (CO) suivant l'exposition de films condensés de méthanol à des électrons de basse énergie (LEPAGE *et al.*, 1997). La quantification de l'apparition des produits générés se fait par le biais de leurs niveaux électroniques. Cette technique s'avère très pratique pour l'étude des hydrates de carbone pour lesquels les excitations vibrationnelles des produits sont souvent voilées par celles du composé initial. Les transitions électroniques, quant à elles, peuvent apparaître à des énergies où aucune structure du composé initial n'est présente dans le spectre du produit formé, rendant sa détection plus facile à effectuer. Par contre, l'intensité reliée à ces excitations est généralement beaucoup plus faible que celle concernant les excitations vibrationnelles, rendant leur observation plus délicate.

Lors de la première utilisation de cette technique pour l'étude du méthanol, la formation de CO avait été identifiée de façon très claire dans les spectres d'énergie électronique perdue à l'aide de la signature distincte de son état excité $a^3\Pi$. Une

excitation vibrationnelle de ce niveau électronique avait alors été suivie en fonction de l'exposition aux électrons pour quantifier l'apparition de CO. L'identification du produit formé suite au bombardement du THF ne fut pas aussi directe que celle du CO résultant de l'irradiation de films condensés de méthanol, mais aussi d'acétone (LEPAGE *et al.*, 2000) et de dioxyde de carbone (CO₂) (DESCHAMPS *et al.*, 2004), ces trois dernières molécules ayant été étudiées à l'aide de la même technique. Plutôt que d'obtenir une signature distincte pour le produit formé, l'exposition du THF aux électrons a donné lieu à l'apparition de très larges structures, peu intenses, dans les spectres d'énergie électronique perdue. Ceci a rendu l'identification et le suivi du produit quelque peu difficiles. Il était alors important de pouvoir mesurer le signal sur une large plage d'énergie perdue tout en conservant un rapport signal sur bruit satisfaisant. Notons par contre que ces nouvelles structures sont apparues à des énergies pour lesquelles le THF ne montrait aucun signal d'excitation, rendant l'utilisation des niveaux d'excitation électronique très judicieuse. Afin de rendre l'étude proposée réalisable, il nous fallut donc améliorer la technique de mesure. Nous avons alors développé une méthode employant systématiquement neuf endroits de mesure sur chaque film condensé de THF, multipliant par neuf le signal obtenu pour chaque préparation de film. Les détails concernant les avantages liés à l'usage de cette méthode seront discutés un peu plus loin.

Nous présentons ici un article portant sur la mesure de section efficace pour la production d'aldéhyde due à l'impact d'électrons de basses énergies entre 1 et 18.5 eV sur des minces films de THF condensés sur un séparateur de Kr. Nous nous sommes premièrement intéressés à l'identification des composés résultant de cette irradiation, pour ensuite étudier l'effet de l'exposition électronique ainsi que de l'épaisseur du film de THF

sur leur apparition. Nous avons finalement étudié la formation de ces produits en fonction de l'énergie incidente des électrons, et calibré celle-ci selon une section efficace absolue. Certains mécanismes furent par la suite proposés pour expliquer les comportements obtenus.

Notons que la méthode expérimentale, les résultats ainsi que la discussion sont inclus dans l'article présenté. Une brève section expérimentale, intitulée "Détails expérimentaux", est cependant incluse dans ce mémoire afin d'apporter quelques précisions sur la démarche utilisée. Une section discussion et conclusion est aussi incluse à la suite de l'article dans un esprit de synthèse de celui-ci, et de manière à discuter plus en détail de certains sujets qui auraient été traités quelque peu rapidement dans l'article étant donné l'espace restreint alloué. Cette dernière section nous a aussi permis de conclure sur le travail effectué, ainsi que de proposer quelques idées de recherches à effectuer dans l'avenir.

II. DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons introduit une nouvelle technique impliquant l'utilisation de neuf positions de mesure sur chacun des films de THF considérés. Ces neuf positions furent testées pour s'assurer que les courants transmis et réfléchi sur chacune d'entre elles étaient similaires. Les mesures furent toujours effectuées dans le même ordre. Ce dernier fut choisi de manière à irradier les cinq positions les plus éloignées les unes des autres initialement, pour terminer par quatre positions se trouvant entre les cinq premières. De cette manière, il était possible de ne conserver que les cinq données initiales pour l'analyse si les premières expositions se trouvaient à avoir un effet notable sur les quatre dernières acquisitions. Un tel effet ne fut pas observé, et les neuf acquisitions purent faire partie de nos résultats. De plus, un endroit optimal sur la cible pour la déposition des films fut déterminé et utilisé pour chacune des expériences afin de s'assurer que la déposition soit effectuée de manière uniforme sur la surface couverte par les neuf positions d'acquisition. Ceci nous assurait que les neuf données acquises sur un film particulier à une énergie donnée étaient mesurées sur une même épaisseur de produit, par opposition à l'usage de neuf films différents, qui aurait pu impliquer de légères variations d'épaisseur de l'un à l'autre de ceux-ci.

Il était aussi primordial lors de nos expérimentations, nécessitant un certain temps d'acquisition sur chaque film, que le courant incident demeure constant. Cette condition ne fut pas très facile à réaliser initialement, ce dernier diminuant peu à peu avec le temps jusqu'à devenir nul suite à une trop longue période. Cet effet était fort probablement dû à un morceau de céramique situé trop près du filament, et se chargeant suivant une émission

prolongée. Il fut déterminé qu'en diminuant la tension du filament jusqu'à son seuil d'émission à chaque fin de journée de manipulations, et en la ramenant au début de la prochaine journée d'acquisitions à sa valeur d'expérimentation, le courant pouvait être maintenu constant pour une nouvelle série de mesures. Par contre, celui-ci pouvait varier légèrement d'une journée d'acquisition à une autre. Après qu'il fût vérifié que les courants incident et réfléchi étaient directement proportionnels l'un à l'autre, une correction pour cette faible variation put être apportée, celle-ci consistant à normaliser les spectres ainsi que les temps d'acquisition à un courant incident de référence donné.

III. RÉSULTATS

III.1. ARTICLE no 1 : Damage induced by low-energy electrons in solid films of tetrahydrofuran

Damage induced by low-energy electrons in solid films of tetrahydrofuran

S.-P. Breton and M. Michaud

Département de Médecine Nucléaire et Radiobiologie, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec J1H 5N4, Canada

C. Jäggle and P. Swiderek

Universität Bremen, Fachbereich 2 (Chemie/Biologie), Leobener Strasse/NW 2, Postfach 330440, 28334 Bremen, Germany

L. Sanche^{a)}

Département de Médecine Nucléaire et Radiobiologie, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec J1H 5N4, Canada

(Received 16 August 2004; accepted 20 September 2004)

We report on the low-energy electron-induced production of aldehydes within thin solid films of tetrahydrofuran (THF) condensed on a solid Kr substrate. The aldehyde fragments, which remain trapped within the bulk of the THF film, are detected *in situ* via their $^3,1(n \rightarrow \pi^*)$ and $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ electronic transitions and vibrational excitations in the ground state using high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. The production of aldehyde is studied as a function of the electron exposure, film thickness, and incident electron energy between 1 and 18.5 eV. The aldehyde production is calibrated in terms of an electron scattering cross section, which is found to be typically $6-7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ between 11 and 19 eV. Its energy dependence is characterized by a small feature around 3 eV, a strong rise from 6 eV up to a maximum at 12.5 eV, followed by two structures centered around 15 and 18 eV. The aldehyde production is discussed in terms of the formation of electron resonances or transient anion states, which may lead to the fragmentation of the molecule and explain the structures seen in the energy dependence of the measured cross section. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1814632]

I. INTRODUCTION

Low-energy electrons (LEEs) are produced in large quantities by the interaction of ionization radiation with biological media. In fact, a major part of the energy deposited by ionizing radiation is directed into the production of free secondary electrons,¹ with a distribution lying essentially below 70 eV and a most probable energy located below 10 eV.² It has been shown that these electrons, even with subionization energies, can cause lethal DNA lesions.³ In order to investigate energy deposition mechanisms in DNA, studies involving low-energy electron bombardment have been recently carried out on DNA constituents.⁴⁻¹⁴ From these studies several mechanisms were revealed by which LEEs transfer their energy to these DNA constituents and can fragment them. Such studies, concerning more specifically dissociative electron attachment (DEA) processes upon exposure to LEEs, have also recently been performed on three different physisorbed sugar analogues including tetrahydrofuran (THF).^{15,16} THF can be considered as a simple prototype to investigate possible electron-induced decomposition mechanisms affecting the deoxyribose ring. In the past, vibrational and electronic excitations of THF have been investigated by optical¹⁷⁻²¹ and electron energy loss (EEL) spectroscopies.^{17,22,23} Its successive ionization potentials have been determined from photoelectron spectra.^{22,24} Photochemical

studies, mainly concerned with the ring cleavage dynamics of THF, have also been performed in the gas,²⁵⁻²⁹ liquid,^{30,31} and solid phases.²⁸

In a previous work,³² we proposed a method based on *in situ* detection of electronically excited states of neutral fragments using EEL spectroscopy to both irradiate and at the same time analyze the modifications or alterations occurring in thin physisorbed molecular films. Detection of electronically excited states with this technique is particularly interesting for hydrocarbon targets having strong vibrational losses obscuring those of the products. Since its first use to investigate the formation of carbon monoxide (CO) within condensed methanol films,³² several studies were carried out on the production of CO within condensed films of acetone³³ and carbon dioxide,³⁴ as well as the formation of unsaturated hydrocarbons such as propene within condensed films of cyclopropane.³⁵ A preliminary study on THF films was also performed recently,¹⁵ and opened the way for the present study.

In the present work, we report on the production of an aldehyde, most likely butyraldehyde [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$], by LEE impact on solid films of THF deposited on an inert substrate. As in previous works,³²⁻³⁵ neutral fragmentation products are detected and identified *in situ* by EEL spectroscopy. The aldehyde production, which is found to occur via its $^3,1(n \rightarrow \pi^*)$ and $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ electronic manifold, is studied as a function of electron exposure, thickness of the THF film, and incident electron energy between 1 and 18.5 eV. The energy dependence of the aldehyde production rate is also

^{a)}Canada research chair in the radiation sciences.

calibrated in terms of an absolute cross section. The characteristic features observed as a function of the incident energy are interpreted to arise from the formation of electron resonances or transient anion states. If sufficiently long lived, these resonances may result in the dissociation of the molecule into a negative ion along with one or more neutral fragments (i.e., DEA). Otherwise, they may decay into an entirely repulsive part of a corresponding excited neutral state (i.e., parent states) and further lead to fragmentation or cleavage of the molecule.

II. EXPERIMENT

The electronic and vibrational results presented in this work were obtained with two different apparatus, one located in Sherbrooke and the other in Germany, respectively. The experiments in Sherbrooke were performed with a high-resolution electron-energy-loss (HREEL) spectrometer consisting of two hemispherical electrostatic deflectors (i.e., monochromator and analyzer), which have been described in detail previously.³⁶ Double-zoom electrostatic lenses located at the exit of the monochromator and at the entrance of the analyzer allow constant focusing and beam size along with minimum variations of the electron current over a wide range of incident electron energies (e.g., 1–25 eV). The apparatus is housed in a μ -metal UHV chamber maintained at a base pressure of 6×10^{-11} Torr. The latter is obtained by the combined action of an ion pump and a liquid-N₂ cooled titanium sublimation pump. The monochromator, which can be rotated from 8° to 80° from the normal of the sample, was set at 8° and the analyzer fixed at 45° at the opposite azimuth. The combined resolution of the selectors was 28 meV full width at half maximum (FWHM) for a standard current of $I_0 = (1.5 \pm 0.1)$ nA incident on the substrate. The incident electron energy E_0 was calibrated within ± 0.1 eV with respect to the vacuum level by measuring the threshold of the electron current transmitted through the samples.

The samples are initially prepared in a gas-handling manifold that consists of three gas or vapor sources connected through bypass and precision leak valves to a small known volume. The absolute pressure in this volume is measured with a capacitance manometer. For each deposited sample, a known amount of gas or vapor, which is measured by the differential pressure drop in the calibrated volume, is leaked via a stainless steel capillary whose end is located just in front of a Pt(111) single crystal. The latter is mounted on a sample manipulator³⁷ which allows azimuthal rotation, flip, and translations of the sample along the *X*, *Y*, and *Z* directions, respectively. The crystal is held at a temperature of 25 K via a flexible copper braid attached to the cold head of a closed-cycle helium refrigerator (APD Cryogenics Inc. Allentown, PA). Crystal cleaning is achieved by resistive heating at 1100 K and sequences of Ar⁺ sputtering followed by annealing and heating in the presence of oxygen at about 900 K.

THF, acetaldehyde, propionaldehyde, and butyraldehyde samples were purchased from Aldrich Chemical Ltd. with a stated purity of 99.9%, 99.5+%, 97%, and 99.5+%, respectively. They were used without further purification after degassing by repeated freeze-thaw cycles under vacuum. The

number of condensed layers in a deposited film was estimated, as described previously,³⁸ to $\pm 10\%$ from the calibrated amount of vapor needed to deposit a monolayer, assuming the same sticking coefficient and growth for the adlayers. An interval of 30 min was allowed after each sample admission to account for the small residual desorption of the molecules from the inner wall of the capillary. To prevent possible decomposition of the molecules on the Pt surface, as well as to rule out any insidious effect due to the proximity of the metal surface, a six-layer film of Kr with stated purity of 99.995% (Praxair, Inc.) was systematically inserted as a spacer between THF and the Pt substrate.

For each experiment, the data were recorded from nine different positions on the target defining a 3×3 rectangular array (distant by 1.5 mm along the *X* direction and 1 mm along the *Y* direction). The positions were always visited in the same order on the target, beginning at the center, then jumping to the four corners, and finishing on the four sides. With this partitioning no noticeable effect was found among the EEL spectra measured for the first five positions, furthest from one another, and for the last four. Such a strategy allowed, with a limited number of film preparations, to record the spectra over a wider EEL range with a better signal-to-noise ratio. Although the incident current was constant during the course of an experiment, slight changes could be monitored from one experiment to another. So, to account for these changes the spectra along with their recording time were systematically normalized to the same standard current of 1.5 nA.

The experiments in Germany were performed using a cylindrical HREEL spectrometer, described in detail elsewhere.³⁹ The spectrometer is housed in an ion pumped UHV chamber maintained at a base pressure of 1×10^{-10} Torr. The incident and detection angles were both adjusted at 60° with respect to the normal of the surface. The combined resolution of the spectrometer was set at 12 meV FWHM for a current of the order of 0.2–0.3 nA measured at the target, with a much lower density than in the Sherbrooke apparatus, leading to considerably longer exposure times. The incident energy E_0 was calibrated to within ± 0.2 eV using the onset of current transmitted through the deposited films.

Gas or vapor samples initially expanded in a gas-handling manifold are condensed on a polycrystalline Pt substrate held at 35 K by a press-fit to the tip of a closed-cycle cryostat (Leybold vacuum). The Pt substrate, which is isolated electrically with a ceramic plate, is cleaned by resistive heating in UHV to a temperature of 1100 K. The manifold consists of two gas or vapor sources connected through bypass and precision-leak valves to a small expansion volume. THF and acetaldehyde were purchased from Fluka, propionaldehyde from Acros organics, and butyraldehyde from Merck, with a stated purity of >99.5%, $\geq 99.5\%$, 99+%, and >99%, respectively. They were used without further purification after degassing by repeated freeze-thaw cycles under vacuum. The film thickness of the condensed sample was determined similarly to the Sherbrooke experiment, as described previously.⁴⁰

III. PRODUCTS FORMATION MODEL

In the simplest case, the formation of products induced by LEEs within a molecular solid sample is described by a single-event process. That is, an electron transfers its energy or part of it to a molecule within the solid, which then dissociates or fragments without further reaction with neighboring molecules. Let us consider an electron beam I_0 characterized by a uniform current density $i_0 = I_0/S_0$ within an area S_0 and $i_0 = 0$ outside S_0 . This beam is incident on a film of molecular number density n_0 and thickness L . Assuming a negligible electron beam attenuation into the film, the amount of fragments arising from electron exposure for a sufficiently small time t is given by

$$p_t S_0 L = n_0 \sigma_p L I_0 t. \quad (1)$$

In this relation, p_t is the concentration of fragments in the film after a time t and σ_p is the cross section for the formation of a specific fragment induced by electrons of a given impact energy. Thus the amount of fragments formed within the area S_0 and over the thickness L per unit time, and which is defined here as the production rate, is given by the combined factors, $n_0 \sigma_p L I_0$.

The appearance of fragments in a film can be probed *in situ* with the same incident electron beam by measuring the scattered electron current J^* arising from a vibrational or electronic excitation (i.e., signal intensity) that is specific to the fragment. Considering again negligible electron beam attenuation and an electron-fragment scattering cross section σ^* , the signal J^* arising from the fragments is simply given by

$$J^* = p_t \sigma^* L I_0 = \left(\frac{\sigma^* I_0}{S_0} \right) n_0 \sigma_p L I_0 t, \quad (2)$$

upon using p_t from Eq. (1) in the right-hand side. Hence for sufficiently small electron exposures, J^* is a linear function of time and leads, within the constant factor in parentheses, to the production rate (i.e., $n_0 \sigma_p L I_0$). Besides, J^* is directly proportional to the film coverage $n_0 L$. One must bear in mind, though, that the later behavior stems essentially from the neglect of the electron beam attenuation and more generally one should expect to see a departure from Eq. (2) at sufficiently high coverage.

IV. RESULTS

A. Energy-loss spectra and product identification

Vibrational EEL spectra of a ten-layer film of THF condensed on the Pt substrate are shown for an incident electron energy of 15.5 eV in Fig. 1(a). The highest curve results from the film exposed to the 15.5-eV electrons during a recording time of 53 min, whereas the lowest one corresponds to the same recording but following an exposure of 1000 min. The latter result shows many changes, the most obvious being the appearance of a shoulder around 210 meV, which is characteristic of the excitation of the C=O double bond stretch in aldehyde-type compounds. This can be immediately seen from a direct comparison with the EEL spectra for multilayer films of acetaldehyde, propionaldehyde, and butyraldehyde condensed on the platinum substrate in Fig. 1(b).

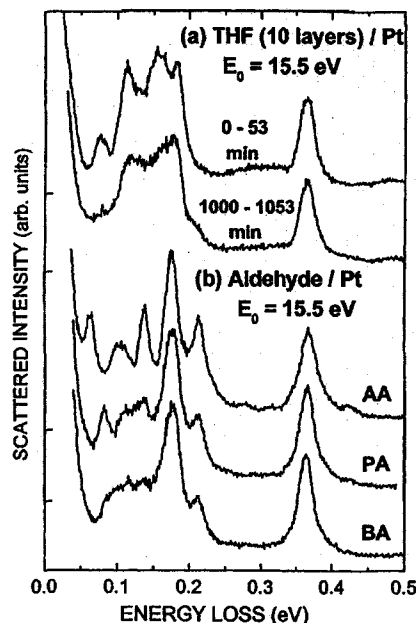


FIG. 1. Vibrational electron-energy-loss spectra recorded at 15.5 eV on (a) a ten-layer film of THF condensed on a platinum substrate after exposition to small (higher curve) and large (lower curve) electron exposures and (b) similarly grown films of acetaldehyde (AA), propionaldehyde (PA), and butyraldehyde (BA) also condensed on a platinum substrate, for low-electron exposure. The appearance of a shoulder at 210 meV energy-loss signals the presence of a carbonyl stretch characteristic of aldehyde compounds.

Among these, the butyraldehyde spectrum seems to agree best with the exposed THF spectra, considering, for example, the better alignment of the CH stretching band shape at 366 meV, and the fading of the ring bend peak of THF at 81 meV.²³ A more detailed analysis of the changes occurring within the vibrational spectra of THF upon electron exposure will be given in a forthcoming publication.

Electronic EEL spectra in the energy-loss range from 3 to 7.5 eV with 14-eV electrons incident on a four-layer film of THF lying on a six-layer spacer of Kr, are shown for different electron exposures or bombarding times in Fig. 2(a). The lowest curve is the average of 0.33-min recordings performed over nine (X,Y) positions on 29 fresh films of THF and thus is representative of a spectrum in the limit of a short irradiation time. The middle and highest curves correspond to similarly averaged spectra but performed over three different films following electron bombardment of 5 and 10 min, respectively. In the lowest curve, the excitation onset around 6 eV is followed by a monotonous rise due to the presence of several overlapping broad electronic excitation bands, which will be discussed in more detail in Sec. V. The EEL features between 3.5 and 6.0 eV appearing initially with the electron exposure have also been reported previously for a ten-layer film of THF subjected to electron of 14 eV.¹⁵ Except for being blueshifted by about 150 meV, they correspond to the EEL features attributed to the valence tran-

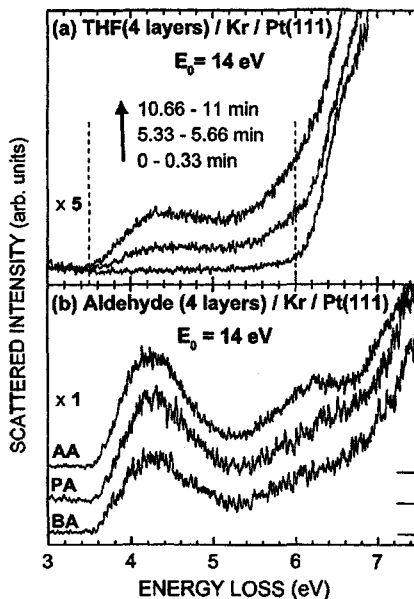


FIG. 2. Electronic energy-loss spectra of (a) a four-layer film of THF condensed on a six-layer spacer of Kr recorded for 0.33 min with 14 eV electrons incident on a fresh film of THF (lower curve), and after 5.33 min (middle curve) and 10.66 min (higher curve) exposure. For comparison, the electronic spectra (b) of four-layer films of AA, PA, and BA condensed on the Kr spacer and recorded at the same incident energy for low-electron exposure are shown.

sitions in similarly grown films of acetaldehyde, propionaldehyde, and butyraldehyde, as shown in Fig. 2(b). These excitations are characterized by a well-defined maximum at about 4.25 eV attributed to the $^{3,1}(n \rightarrow \pi^*)$ transitions followed by a minimum at about 5.2 eV and then a broad band around 6.3 eV ascribed to the $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ excitation. The same blueshift (not shown) was observed for mixture films composed of 1%–6% of butyraldehyde in THF. The present shift can therefore be seen as an increased energy separation (i.e., transition energy) between the ground state and the excited valence states of an aldehyde molecule, upon being embedded in solid THF. Still, a closer examination using Gaussian fittings of the electronic spectra of the three aldehydes reveals that the $^{3,1}(n \rightarrow \pi^*)$ transitions are shifted slightly toward higher energy with increasing chain length; being about 30 meV at higher energy for butyraldehyde than for acetaldehyde. This is another hint that THF would undergo mostly an isomerization to butyraldehyde upon small electron exposure. Besides the latter is also to be favored over the formation of the other aldehydes, as it is requiring the least number of bond break. The same is found to be true following bombardment at other energies, where these characteristic excitations appear as well, except for an overall intensity change, as shown in Fig. 3.

We note that the formation of unsaturated hydrocarbons containing a single C=C double bond alone cannot account for the new shoulder-like feature appearing within 5.25–6 eV at small electron exposure. In fact, the corresponding

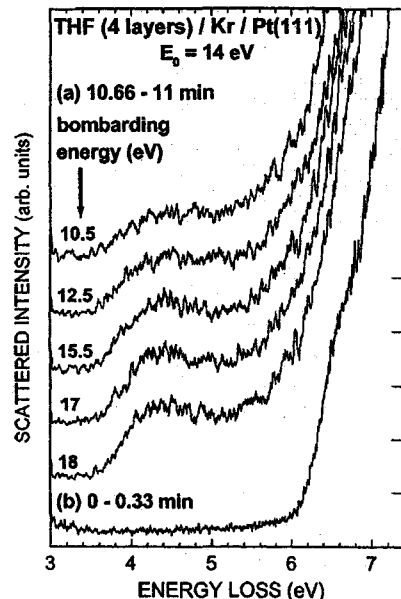


FIG. 3. Electronic energy-loss spectra of four-layer films of THF condensed on the Kr spacer recorded for 0.33 min with 14 eV electrons: (a) following a 10 min bombardment at the energies shown and (b) on a fresh film of THF.

EEL spectrum on a similarly grown film of propene,⁴¹ considered as a prototype, shows a first isolated maximum at 4.3 eV assigned to $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ transition and then at 6.3 eV an onset followed by a second maximum around 7.3 eV identified to the $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ transition. Yet, in view of the differences among the minima found around 5.25 eV in Fig. 2 and the limited energy range of the present EEL probing, we neither exclude totally the presence of other hydrocarbon products nor the formation of secondary products with longer electron exposure. But for simplicity, we will refer only to the appearance of aldehyde compounds in the following sections.

B. Dependence of the aldehyde production on electron exposure and film thickness

The aldehyde signal corresponding to J^* and produced by 14 eV electrons incident on a four-layer film of THF deposited on the Kr spacer is shown as a function of bombardment time in Fig. 4. Each of these points was obtained from the $^{3,1}(n \rightarrow \pi^*)$ and $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ intensities integrated between 3.5 and 6 eV in the $E_0 = 14$ eV EEL spectrum, as shown by the vertical dashed lines in Fig. 2(a). Each spectrum in turn, resulted from the average of 0.33-min recordings (i.e., probings) performed over nine (X, Y) positions on the same target. The increase of the aldehyde signal is observed to be linear during at least the first 6 min of bombardment. The departure from the linear behavior, which manifests as a monotonous drop reaching a value of about 10% at 11 min, is also observed for other incident energies above 9 eV, and is mainly attributed to film charging and/or THF depletion. The slope of the straight line passing through the

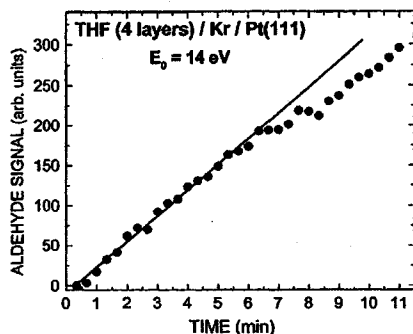


FIG. 4. Evolution of the aldehyde signal produced by 14 eV electrons incident on a four-layer film of THF deposited on a six-layer Kr spacer as a function of the bombardment time. The aldehyde signal corresponds to the integration of the energy loss between 3.5 and 6 eV [vertical dashed lines in Fig. 2(a)] recorded at the same incident electron energy of 14 eV over 11 min. Each point is the average of the signal acquired on the nine positions of the target. The slope of the straight line represents, within a constant factor, the aldehyde production rate.

data gives, within a constant factor [cf. Eq. (2)], the rate of aldehyde production at the bombarding energy of 14 eV, and is expected to depend upon the film thickness and the electron energy.

Figure 5 exhibits the THF film thickness dependence of the aldehyde production rate at a fixed incident energy of 14 eV. Here each point represents more specifically the average of the production rates over 5.33 min measured independently for each of the nine (X,Y) positions on the target. The vertical error bars indicate the standard deviations originating from the linear fit to the experimental data after averaging over the nine positions to which was added a $\pm 2\%$ fluctuation in the monitoring of the incident current. The horizontal error bars indicate the uncertainty on the measured amount of leaked vapor and account for a relative value of $\pm 5\%$ at four layers. Yet, the latter does not include the systematic uncertainty associated to the calibration of the number of deposited layers at $\pm 10\%$. The rise in the produc-

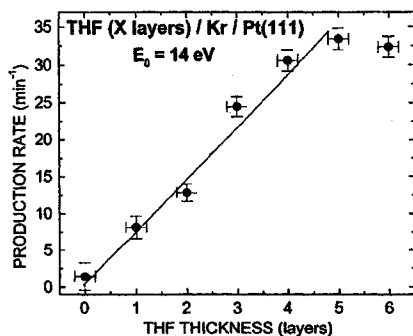


FIG. 5. Rate of aldehyde production for electrons incident at 14 eV measured on films of THF condensed on a Kr spacer as a function of THF film thickness. Each point is the average of nine positions and uses the slope of the straight line as in Fig. 4 measured on each position, but obtained for different thicknesses.

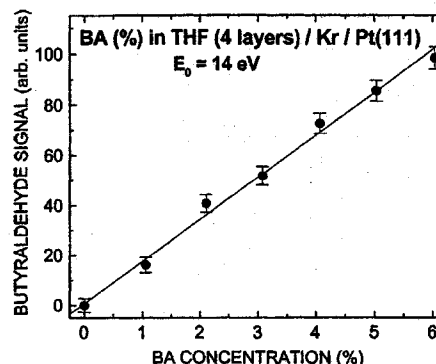


FIG. 6. Variation of the butyraldehyde signal from different four-layer films of THF containing up to 6% of butyraldehyde (i.e., reference mixtures), which are deposited on a six-layer Kr spacer. The butyraldehyde signal corresponds to the integrated intensity between 3.5 and 6 eV averaged over nine positions in the $E_0 = 14$ eV EEL spectrum recorded over 0.33 min.

tion rate with increasing film thickness indicates that the aldehyde is found in the bulk of the film, and not only at its surface. Moreover, the observed linear behavior from zero up to about four layers strongly suggests negligible attenuation of the electron beam within the film along with a fragmentation process stemming directly from individual molecular sites (i.e., single events). Above four layers, the production rate exhibits a saturation. This behavior is expected from the existence of a finite film depth beyond which the produced fragments can no longer be detected efficiently. Indeed, for electrons that enter the film at a given energy, scatter only on specific molecules, and then leave the film at a final energy, thus generating a backscattered signal, this *probed depth* corresponds to an effective electron mean free path. This quantity is given by the inverse sum of the inverse electron mean free path before and after the scattering event.

To quantify the amount of aldehyde produced within a THF film, the aldehyde signal (i.e., integrated intensity between 3.5 and 6 eV in the $E_0 = 14$ eV EEL spectrum over 0.33 min) as a function of the electron exposure was compared to that obtained for several films of THF containing up to 6% of butyraldehyde (i.e., mixture films) in Fig. 6. These films were deposited on the Kr spacer with the same thickness L as in the exposure experiments. Taking the incident electron current I_0 on a mixture film and the electron-butylaldehyde scattering cross section σ^* as being the same as those in an exposure experiment, the scattered current $J_{\%}^*$ arising from butyraldehyde in the mixture reads

$$J_{\%}^* = n_{\text{BA}} \sigma^* L I_0 = n_0 \sigma^* L I_0 \left(\frac{n_{\text{BA}}}{n_0} \right). \quad (3)$$

In this expression n_{BA} is the concentration of butyraldehyde in a mixture film of number density n_0 . Thus for a given film thickness, the intensity of the butyraldehyde signal (i.e., $J_{\%}^*$) is predicted to follow a linear relationship with the percentage of butyraldehyde (i.e., n_{BA}/n_0 in %) as also observed experimentally in Fig. 6. Besides, the slope of the straight line passing through the experimental data corresponds to the

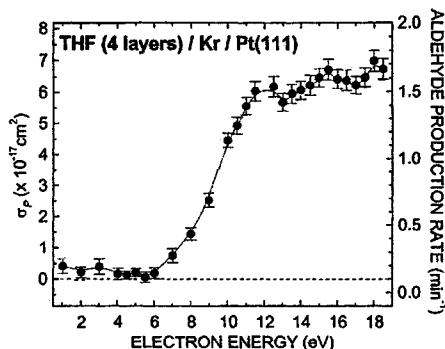


FIG. 7. Incident electron energy dependence of the scattering cross section σ_p (left vertical axis) and normalized rate (right vertical axis) for the aldehyde production in a four-layer film of THF condensed on a Kr spacer. The horizontal dashed line is the intrinsic minimum rate due to the measurement at $E_0 = 14$ eV. The solid line is only a guide to the eye.

value of the combined factor, $n_0 \sigma^* L I_0$, in Eq. (3). Dividing Eq. (2) by this factor, the aldehyde signal J^* that is obtained from an electron exposure experiment, can be readily converted into a percentage of butyraldehyde produced in the initially pure film (i.e., p_t/n_0 in %) as

$$\frac{J^*}{n_0 \sigma^* L I_0} = \frac{p_t}{n_0} = \frac{\sigma_p I_0 t}{S_0} \quad (4)$$

In contrast to J^* alone, which reflects an absolute amount of aldehyde within a film, we note that the quantity p_t/n_0 does not depend explicitly on the film thickness and is also directly proportional to the cross section.

C. Dependence on incident electron energy

Given the correspondence between the intensity of the aldehyde signal and the concentration n_{BA}/n_0 (Fig. 6) in a mixture film, we show in Fig. 7 the normalized production rate of aldehyde in a four-layer film of THF deposited on the Kr spacer (i.e., $p_t/n_0 t$ in $\% \cdot \text{min}^{-1}$ on the right vertical axis) as a function of incident electron energy. Again each energy point represents the average of the production rates measured independently for nine (X, Y) positions on the target. Here, for a given (X, Y) position, the experiment proceeded according to the following sequence. First a 0.33-min probing at 14 eV followed by a 5-min bombardment at a chosen energy, then a second probing at 14 eV followed by a second bombardment at the same energy, and finally a third probing at 14 eV. The production rate was obtained from a linear fit to the plot of the integrated intensities between 3.5 and 6 eV in the three probing spectra versus the corresponding bombardment times. The target was then translated to a new (X, Y) position where the procedure was repeated, and so on until the ninth position. Each position was thus exposed to a total bombardment of 11 min, which may slightly exceed the linear region as shown in Fig. 4 for the last probing. On the other hand, collecting these data allowed better statistics.

The error bars in Fig. 7 indicate the standard deviations originating from the linear fit to the experimental data after averaging over the nine positions, to which was added a

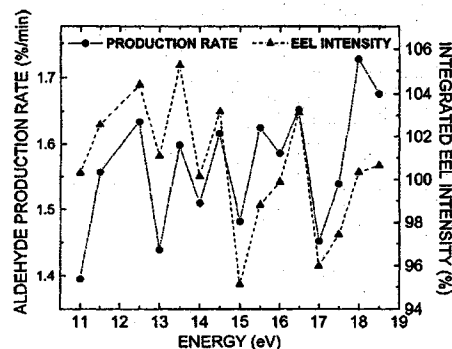


FIG. 8. Correlation between the raw data for the production rate (solid line) and the integrated EEL intensities between 7 and 8 eV in the initial probing spectra at 14 eV (dashed line).

$\pm 2\%$ fluctuation in the monitoring of the incident current. The systematic uncertainty of $\pm 10\%$ pertaining to the mixture calibrating factor in Eq. (3), which allows the conversion to the normalized production rate, applies to the vertical scales only. More particularly, the production rate was obtained for each energy point on a fresh THF film, which admitted $\pm 5\%$ variation in the measured amount of leaked vapor. A linear correction, which is already included in Fig. 7, was implemented for this effect at all energies given the correlation, as shown in Fig. 8, between the raw data for the production rate between 11 and 18.5 eV (solid line) and the EEL intensities integrated between 7 and 8 eV in the initial probing spectra at 14 eV (dashed line). Changes among these integrated values, which are expressed in terms of percentage relative to the mean value taken as 100% in Fig. 8, were found to reflect essentially variations in the amount of THF deposited on the Kr spacer.

The energy dependence of the normalized production rate in Fig. 7 is characterized by a small feature around 3 eV, a strong rise from 6 eV up to a maximum at 12.5 eV, followed by two structures centered around 15 and 18 eV. It should be noticed that the observed minimum rate is due to fragmentation accumulated during the probing time at $E_0 = 14$ eV and therefore is intrinsic to the measurement. As such it should correspond to a fraction of production rate obtained at 14 eV. Following from the present probing time relative to the bombarding time with the ratio $0.33 \text{ min}/(5 + 0.33) \text{ min}$ this fractional part is evaluated to be $0.1\% \cdot \text{min}^{-1}$. It is also shown as an horizontal dashed line in Fig. 7 and sets the zero of the cross section scale (left vertical axis), which is discussed in the following section.

D. Cross section calibration

The absolute cross section for the production of aldehyde can be readily obtained from the normalized production rate upon solving Eq. (4) for σ_p as

$$\sigma_p = \left(\frac{p_t}{n_0 t} \right) \frac{S_0}{I_0} \quad (5)$$

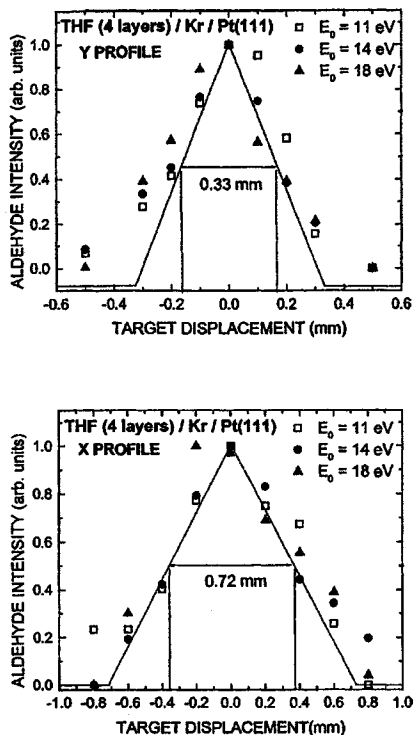


FIG. 9. Intensity of the aldehyde signal, which corresponds to the integration of the energy loss between 4.1 and 4.6 eV measured for an incident energy of 14 eV over 10 sec, along the X and Y directions after 30 min of electron bombardment at 11, 14, and 18 eV. The obtained triangular shaped profiles indicate a nearly constant electron density over a rectangular area of 0.72 mm by 0.33 mm.

where I_0 is the incident electron beam current in electrons per sec and S_0 the area in cm^2 irradiated by the electron beam at the surface of the film.^{32,33} To determine S_0 , several four-layer films of THF were bombarded during 30 min at different impact energies to produce well-defined imprints. After each bombardment, the aldehyde signal (i.e., integrated intensity between 4.1 and 4.6 eV in the $E_0 = 14$ eV EEL spectrum over 0.16 min) was measured upon translating the sample in the X and Y directions. The resulting intensity profiles at impact energies of $E_0 = 11, 14,$ and 18 eV are presented normalized to their respective maximum in Fig. 9. They are characterized by a triangular shape with a FWHM of (0.72 ± 0.06) mm and (0.33 ± 0.03) mm in the X and Y directions, respectively. Such results insure that both the position and the size of the irradiated area at the sample were kept reasonably constant over a wide incident energy range. They further indicate that the distribution of aldehyde products was practically uniform over a rectangular area delimited by the electrostatic image of the rectangular exit slit of the monochromator at the sample. From these results, the irradiated area is evaluated to be $S_0 = (2.4 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Given the size of the irradiated area and the incident current at the surface $I_0 = (1.5 \pm 0.1)$ nA, the normalized pro-

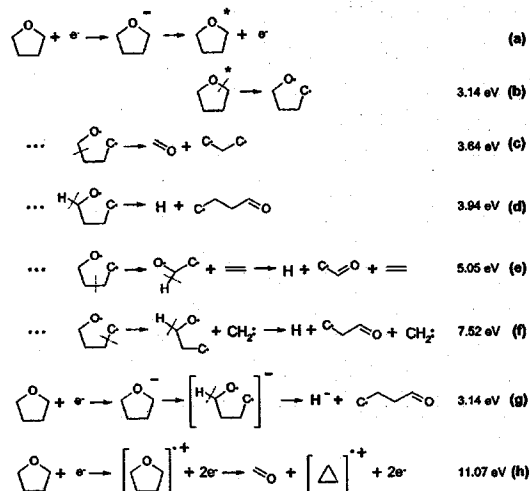


FIG. 10. Reaction mechanisms most probably involved in the formation of carbonyl containing compounds following from the fragmentation of THF induced by low-energy electrons along with their calculated thermodynamic energy threshold.

duction rate is readily converted to an absolute cross section value (cm^2) for each incident energy by referring to the left vertical scale in Fig. 7. For instance at $E_0 = 14$ eV, we find a cross section $\sigma_p = (6.0 \pm 2.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

V. DISCUSSION

The C–O bond is the weakest in the THF molecule.^{42,43} Previous studies using vacuum ultraviolet photolysis of cyclic ethers have shown the cleavage of the C–O bond to be the major primary process leading to the formation of carbonyl compounds, involving formation of oxy-polymethylene diradicals as intermediates. More specifically, Diaz and Doepker²⁷ have investigated THF in the gas phase with photon energies of 8.4 and 10 eV. Scala and Rourke²⁸ have looked into THF and its methyl derivatives with a photon energy of 8.4 eV in both solid and gas phases. More recently, Scala *et al.*²⁹ have reported direct observation of the femto-second dynamics of the diradical intermediates in reactions of THF and other cyclic ethers of related structure, and have observed a major channel of β elimination involving the C–H bond.

The production of carbonyl containing compounds by low-energy electron impact on solid films of THF may result from various dissociation processes, which include within the present incident energy range neutral,²⁹ negative ion,¹⁵ and positive ion⁴⁴ repulsive states of the molecule. The reaction mechanisms most probably involved here along with their calculated thermodynamic energy threshold⁴⁵ are shown in Fig. 10. We consider initially the electronic excitation of the molecule into a neutral dissociative state involving a C–O bond, which may be induced by direct or resonant electron impact (a), followed by the cleavage reaction (b) yielding the intermediate oxy-tetramethylene diradical. From the formation of the ring-opened diradical, which we consid-

ered to be the key step here, several decomposition pathways can then be envisaged. We can have a cleavage process involving the breaking of the C–C (c) or C–H bond (d) adjacent to the oxyl radical, and the simultaneous making of carbonyl products, such as formaldehyde or a radical derived from butyraldehyde, respectively. Subsequent H addition to the latter radical could finally lead to the formation of butyraldehyde. Another possibility is the cleavage process involving the breaking of the C–C bonds (e) or (f) leading eventually, with further H elimination, to the formation of a radical akin to acetaldehyde plus ethylene or a radical derived from propionaldehyde plus methylene. The two neutral carbonyl compounds could follow again from subsequent H addition. Additional reactions might involve H migration leading to more stable species with the radical site located further from the end of the molecule or H-abstraction producing aldehydes with unsaturated alkyl chain.

The strong rise from about 6 eV in the cross section for the production of aldehyde corresponds to the electronic excitation threshold of THF (Fig. 2). As originally suggested by Fleming *et al.*,⁴⁶ the first transition in THF should be similar to that in ethylene oxide, which involves electron promotion from the lone-pair nonbonding orbital (n) located on the oxygen to the σ^* unoccupied molecular orbital (MO) having a C–O antibonding character. The electronic EEL spectrum of solid THF was measured recently for energy loss extending up to 10 eV.¹⁵ The strong Rydberg progressions, which usually dominate EEL²² and vacuum ultraviolet¹⁷ (VUV) spectra in the gas phase, were found to disappear in the condensed phase. In the absence of these transitions, the broad EEL features observed around 6.6 and 7.8 eV were correlated to the fine vibronic structures of valence origin that have been found superimposed on the ($n \rightarrow 3s$) and ($n \rightarrow 3p$) Rydberg transitions in the VUV spectrum.¹⁷ At higher energy, the solid phase EEL spectrum displayed another broad feature having a maximum around 8.7 eV. This feature was associated to the continuous absorption near 8.1 eV in the VUV spectrum¹⁷ which has been attributed to the transition involving electron promotion from the second highest MO to the $3s$ orbital. Whether or not these transitions consisted of two distinct valence plus Rydberg excitations or a single valence-Rydberg composite could not be determined. Yet the monotonous rise in the present cross section, which reflects break of the C–O bond, suggests that these broad EEL features would arise from valence excitations involving an unoccupied MO having a σ_{CO}^* character.

In general, however, direct electron impact excitation of a molecule into neutral dissociative states gives only a monotonous signal rise with increasing electron energy.⁴⁷ In contrast, photon absorption occurs at specific transition energies within the Franck–Condon region.⁴⁷ The electron-impact analog of photon absorption is the formation of a core-excited electron resonance (i.e., a two-particle one hole transient state). Therefore, electron resonances are the most likely mechanism to give structures in the energy dependence of a neutral production rate. Core-excited electron resonances can also be described as the trapping of an extra electron into an unoccupied (i.e., virtual) MO, while the molecule is being excited into an electronic state (i.e., parent

state). Depending on the capture time (i.e., $\sim 10^{-14}$ – 10^{-15} sec), we may have an efficient displacement of the nuclei prior to electron autodetachment and resonance decay into the vibrationally excited ground state as well as allowed excited electronic states. More particularly in the later case, if the molecule is left in a part of the potential energy surface that is lying above its dissociation limit, we may further have mostly fragmentation or cleavage of the molecule.

Resonance decay into fundamental vibrational modes of THF has been investigated for multilayer solid films.²³ Essentially, core-excited resonances were proposed to be responsible for the broad maxima observed around 9.3 and 10 eV in the excitation function of the C–C stretch mode (ν_{13}) and C–O–C asymmetric stretch mode (ν_{28}), respectively. Although these resonances cannot be identified as clear maxima or shoulders in the present cross section, they could contribute to the strong rise from 6 to about 10 eV. Still, the C–C stretch excitation function showed well below the electronic excitation threshold a smaller feature around 3.5 eV. Interestingly, this feature concurs with the small structure found at about the same energy in the present cross section. Given the similarities between the cyclopropane and ethylene oxide on one hand and cyclopentane and THF on the other hand, the 3.5 eV feature was considered to share the same origin as the σ^* shape resonance of cyclopentane at about 6.6 eV in the gas phase.⁴⁸ The two lowest unoccupied MOs in cyclopentane are the $13a'$ and $9a''$, which both exhibit essentially σ_{CC}^* character.⁴⁹ Therefore, the temporary trapping of an electron in either or both of these MOs could be responsible for the formation of the σ^* shape resonance.⁴⁸ The replacement of a methylene group by one oxygen atom to form THF is expected to add essentially a local σ_{CO}^* character to these MOs, similarly to the two lowest unoccupied MOs $4b_2$ and $7a_1$ of ethylene oxide, and lower their energy.⁴⁹ Also for a shape resonance in the condensed phase, one must account for an additional shift at low energy due to the electronic polarization of the surrounding medium.

In view of the lack of information on higher valence excitations in THF, which could be identified as parent states in condensed phase, one may consider the ionization potentials (i.e., the hole states) as being possible grand parent states. The first vertical ionization potential of THF, which is located at about 9.7 eV in the gas phase,^{22,24,50} is expected to be around 9 eV in the condensed phase owing to the electronic polarization of the surrounding medium. This first ionization is known to follow from ejection of an electron from the lone-pair nonbonding orbital n located on the oxygen atom.¹⁷ Higher ionization potentials of the molecule, which are reported from various sources,^{22,24,50} are located at about 11.5, 12, 12.5, 13, 14.1, 14.5, 15.3, 16.7, and 19.5 eV. Considering the molecule as belonging mostly to the C_2 point group, assignment of these ionization potentials along with the drawings of the corresponding MOs have been made by Yamauchi *et al.*⁵⁰ Among these MOs, those found to exhibit C–O bonding character separate in three energy groups. The first group consists of the $7b$ (σ_{CO}) at 14.1 eV along with the $6b$ (π_{COL}) at 14.5 eV, the next one concerns the $7a$ (π_{COH}) along with the $5b$ (π_{COL}) both at 16.7 eV, and the last is the

$4b$ (σ_{CH}) at 19.5 eV, which despite its given character exhibits a substantial σ_{CO} character as well. Furthermore, the fact that these MOs appear as very broad energy bands in photoelectron spectra reflects that they are strongly bonding.²⁴ Except for being shifted by 1.5–2 eV at lower energy, the three structures seen above 10 eV in the present cross section (Fig. 7) compare at first glance to the these three energy groups from the photoelectron spectra. More specifically, the maximum at 12.5 eV could follow from a core-excited resonance involving a hole in the $7b$ or $6b$ MO and two electrons in the virtual σ_{CO}^* MO that is akin to the σ^* shape resonance at 3.5 eV in the solid phase. Similarly, the next structure around 15 eV could arise from a core-excited resonance involving a hole in the $7a$ or $5b$ MO, and two electrons again in the σ_{CO}^* MO. Finally, a core-excited resonance involving a hole in the $4b$ MO along with two electrons still in the σ_{CO}^* MO could be the cause of the structure seen around 18 eV.

For longer capture time and entirely repulsive transient anion state, we have dissociation of the molecule into a negative ion along with one or more neutral fragments (i.e., DEA). A process already proposed in electron stimulated desorption (ESD) studies of the H^- yield from multilayer solid films of THF^{15,16} is the reaction (g) in Fig. 10. In those studies, two resonance features have been found to be responsible for the formation of H^- at an incident energy of 10 and 23 eV. The higher and broader energy feature was also found superimposed on a monotonously rising background having an onset at about 14 eV, which has been attributed to a nonresonant dipolar dissociation process. The lower and narrower feature has been ascribed to a core-excited resonance involving electron promotion from a σ MO and an electron capture into a ns or np Rydberg-type orbital. But, as mentioned above, in view of the absence of the corresponding Rydberg transitions in the molecular solid, those orbitals could have been thought to carry a σ_{CO}^* valence character as well. In this case, that resonance might constitute a dissociation mechanism by which THF could break its C–O bond and thus contribute to the formation of an aldehyde. In contrast, the same ESD studies showed no signal around 15 eV, and no evidence of resonances at higher energy that could explain the structures in the present cross section. But, it has been suggested further that other decay channels of the anion state might have resulted in the formation of larger anion fragments and competed with H^- production. These fragments, not possessing sufficient kinetic energy to escape the polarization potential barrier at the surface of the film, would have remained trapped in the film. It is therefore possible that other aldehydes than the one shown in reaction (g) could result from DEA and contribute to the present cross section.

The fragmentation of THF following the formation of a cation state has been studied by Hudson *et al.*⁴⁴ and is shown in Fig. 10(h). So far, this is the only study involving fragmentation of THF resulting from the formation of a cation, which could contribute to the formation of aldehyde compounds. Yet, similar mechanisms involving several repulsive cation states, akin to the ionization potentials discussed above, could also lead to nonresonant fragmentation of THF

from an energy onset around 11 eV and contribute increasingly to the cross section from about 11 eV to 18.5 eV.

VI. CONCLUSION

LEE impact on condensed films of THF was shown to induce decomposition of the molecules into aldehyde fragments. The most probable of these fragments has been identified as butyraldehyde from vibrational and electronic EEL spectra. The aldehyde molecules, which remain in the bulk of the film, were detected *in situ* by probing the excited valence states akin to the carbonyl group. The production rate of aldehyde was found to be proportional to the THF coverage up to about four layers, suggesting the occurrence of processes induced by single scattering events, and an equal probability of forming these molecules at the surface and within the bulk of the THF film. The aldehyde concentration was normalized by comparing the energy-loss signal from the $^3,1(n \rightarrow \pi^*)$ and $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ excitations of the carbonyl group to that of reference mixture films containing up to 6% of butyraldehyde.

The normalized production rate, measured between 1 and 18.5 eV, was also calibrated in terms of an absolute cross section. The strong rise observed from about 6 eV was correlated to the electronic excitation threshold of THF which was suggested in the solid phase to involve electron transition to an unoccupied MO possessing a σ_{CO}^* character. Core-excited resonances previously identified from vibrational excitation functions in multilayer films of THF around 9 and 10 eV were also suggested to contribute to the strong rise from 6 to 10 eV via the formation of neutral dissociative states. The small feature found around 3 eV was proposed to result from a σ^* shape resonance also previously measured in multilayer films of THF, and involving the trapping of an electron in either one of the two lowest unoccupied MOs, both possessing a σ_{CO}^* character. The features seen in the energy dependence above 11 eV were explained considering the cation states as possible grand parent states in the formation of core-excited resonances followed by decay into their neutral parent repulsive states. More specifically, core-excited resonances involving a hole in the $7b$ or $6b$ MO, $7a$ or $5b$ MO, and $4b$ MO, and two electrons in the σ_{CO}^* MO akin to the σ^* shape resonance around 3.5 eV, were respectively put forward to account for the structures seen around 12.5, 15, and 18 eV. For longer electron capture time, a DEA process known to lead to the fragmentation of THF via the formation of a core-excited resonance was proposed to possibly cause some of the damage found around 10 eV. Nonresonant fragmentation of THF via the formation of several cations was finally suggested to increasingly contribute to the cross section from about 11 eV to 18.5 eV.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was sponsored by the Canadian Institutes of Health Research and the Deutsche Forschungsgemeinschaft. One of us (S.-P.B.) would like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financial assistance in the form of a studentship.

- ¹S. M. Pimlott, J. A. Laverne, and A. Mozumber, *J. Phys. Chem.* **100**, 8595 (1996).
- ²J. A. Laverne and S. M. Pimlott, *Radiat. Res.* **141**, 208 (1995).
- ³B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- ⁴M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **108**, 1309 (1998).
- ⁵D. V. Klyachko, M. A. Huels, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **151**, 177 (1999).
- ⁶M. A. Herve du Penhoat, M. A. Huels, P. Cloutier, J. P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **114**, 5755 (2001).
- ⁷H. Abdoul-Carime, P. Cloutier, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **155**, 625 (2001).
- ⁸P. Dugal, M. A. Huels, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **151**, 325 (1999).
- ⁹P. Dugal, H. Abdoul-Carime, and L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5610 (2000).
- ¹⁰H. Abdoul-Carime, S. Cecchini, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **158**, 23 (2002).
- ¹¹H. Abdoul-Carime, P. C. Dugal, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **153**, 23 (2000).
- ¹²H. Abdoul-Carime, P. C. Dugal, and L. Sanche, *Surf. Sci.* **451**, 102 (2000).
- ¹³H. Abdoul-Carime and L. Sanche, *Radiat. Res.* **156**, 151 (2001).
- ¹⁴R. Abouaf, J. Pommier, and H. Dunet, *Int. J. Mass. Spectrom.* **226**, 397 (2003).
- ¹⁵D. Antic, L. Parenteau, M. Lepage, and L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6611 (1999).
- ¹⁶D. Antic, L. Parenteau, and L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4711 (2000).
- ¹⁷L. J. Bremner, M. G. Curtis, and I. C. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1049 (1991).
- ¹⁸R. Davidson, J. Hog, P. A. Warsop, and A. B. Whiteside, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2** **68**, 1652 (1972).
- ¹⁹J. Doucet, P. Sauvageau, and C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 316 (1972).
- ²⁰L. W. Pickett, N. Hoeflich, and T.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4865 (1951).
- ²¹B. Cadioli, E. Gallinella, C. Coulombeau, H. Jobic, and G. Berthier, *J. Phys. Chem.* **97**, 7844 (1993).
- ²²W.-C. Tam and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 263 (1974).
- ²³M. Lepage, S. Letarte, M. Michaud, F. Motte-Tollet, M.-J. Hubin-Franskin, D. Roy, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **109**, 5980 (1998).
- ²⁴K. Tasaki, X. Yang, S. Urano, S. Fetzer, and P. R. Lebreton, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 538 (1990).
- ²⁵J. D. Margerum, J. N. Pitts, J. G. Rutgers, and S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1549 (1959).
- ²⁶B. C. Roquette, *J. Phys. Chem.* **70**, 1334 (1966).
- ²⁷Z. Diaz and R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.* **82**, 10 (1978).
- ²⁸A. A. Scala and W. J. Rourke, *J. Photochem.* **37**, 281 (1987).
- ²⁹A. A. Scala, E. W.-G. Diau, Z. H. Kim, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **108**, 7933 (1998).
- ³⁰N. Kizilkilic, H. P. Schuchmann, and C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* **58**, 2819 (1980).
- ³¹C. von Sonntag, *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet* (Reidel, Dordrecht, 1985), pp. 913 and 927.
- ³²M. Lepage, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **107**, 3478 (1997).
- ³³M. Lepage, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **113**, 3602 (2000).
- ³⁴M. C. Deschamps, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **121**, 4284 (2004).
- ³⁵P. Swiderek, M. C. Deschamps, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Phys. Chem.* **108**, 11850 (2004).
- ³⁶L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- ³⁷M. Michaud, P. Cloutier, and L. Sanche, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2661 (1995).
- ³⁸G. Bader, G. Perluzzo, L. G. Caron, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **26**, 6019 (1982).
- ³⁹H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers* (Springer, Berlin, 1991).
- ⁴⁰B. G  tz, H. Wingerling, and P. Swiderek, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **105**, 1 (1999).
- ⁴¹P. Swiderek, M. C. Deschamps, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* **107**, 563 (2003).
- ⁴²M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic, New York, 1973), Vol. 1, p. 260.
- ⁴³S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (Wiley, New York, 1976), p. 309.
- ⁴⁴C. E. Hudson, M. S. Ahmed, J. C. Traeger, C. S. Giam, and D. J. McAdoo, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **113**, 117 (1992).
- ⁴⁵The energies for processes (b)–(f) are taken from Ref. 29, the energy for process (g) is calculated from Ref. 29 and electron affinity for H⁻ of -0.8 eV. The energy for process (h) is taken from Ref. 44.
- ⁴⁶G. Fleming, M. M. Anderson, A. J. Harrison, and L. W. Pickett, *J. Chem. Phys.* **30**, 351 (1959).
- ⁴⁷L. G. Christophorou, *Electron-Molecule Interactions and Their Applications* (Academic, New York, 1984), Vol. 1, p. 174.
- ⁴⁸M. Allan and L. Andric, *J. Chem. Phys.* **105**, 3559 (1996).
- ⁴⁹W. L. Jorgensen and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (Academic, New York, 1973).
- ⁵⁰M. Yamauchi, H. Yamakado, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6184 (1997).

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

Le développement d'une technique impliquant l'utilisation systématique de neuf positions de mesure sur chacun des films condensés de THF a apporté plusieurs avantages. Le plus important est sans doute le fait qu'il a rendu cette étude expérimentalement réalisable. En effet, chaque donnée de section efficace provenait d'un film différent et, n'eût été de cette technique, chacune d'entre elles aurait alors nécessité neuf films différents, multipliant du même coup le temps consacré aux mesures par neuf.

Les données d'un film à l'autre ont quant à elles pu être corrigées pour de faibles variations d'épaisseur grâce une fois de plus à l'exploitation des neuf positions. En effet, le signal ayant été enregistré sur une grande plage d'énergie perdue avec un rapport signal sur bruit satisfaisant, il nous fut possible de nous servir d'une partie de celle-ci pour effectuer une telle correction. L'utilisation d'une seule position ne l'aurait pas permis, car le bruit aurait alors été trop important. Nous avons proposé cette correction après une analyse détaillée du signal obtenu du premier sondage à 14 eV sur les neuf positions de chacun des films. Nous avons en effet découvert que ce signal, de même que les taux de production mesurés, étaient systématiquement plus faibles pour une mesure effectuée sur un film déposé tôt dans la journée plutôt qu'après un temps minimal d'attente de refroidissement à l'azote liquide du système, et ainsi du substrat de Pt, lequel fut déterminé à une période de cinq heures afin d'obtenir la température de déposition voulue. Il fut découvert que le séparateur de Kr se constituait différemment suivant la température de déposition, et que ceci avait un impact direct sur le signal et les taux de production mesurés. Ces deux quantités semblaient donc être influencées par la

modification apparente de l'interaction des électrons avec le film suivant la façon dont le film de Kr s'organisait. Les expériences concernant des dépôts effectués avant ce temps d'attente minimal furent donc rejetées, et toutes les dépôts successives furent réalisées après ce délai, assurant une température de dépôt de 25K, et la reproductibilité des résultats obtenus. Cependant, même après un tel temps d'attente, une faible variation du signal du premier sondage intégré dans l'intervalle de 7 à 8 eV d'énergie perdue, de l'ordre de $\pm 5\%$ autour d'une valeur moyenne, était toujours perceptible d'un film de THF à l'autre. Il fut vérifié que le signal intégré dans cet intervalle montrait un comportement monotone en fonction de l'épaisseur du film. La variation observée put donc être reliée à un faible changement d'épaisseur encouru d'une dépôt à une autre. En observant les taux de production mesurés à des énergies entre 11 et 18.5 eV, et en les comparant au signal du sondage provenant des films respectifs sur lesquels ils furent mesurés, il fut découvert qu'au-delà d'une variation due à un changement d'énergie était aussi présente une corrélation entre ce signal et les taux de production. Une relation fut alors trouvée entre ces deux quantités qui permit de corriger linéairement les taux de production suivant la différence entre la valeur moyenne des sondages et la valeur du sondage provenant de chacun des films sur lesquels ils furent mesurés. Nous situant dans le régime linéaire, le différentiel de signal observé a donc pu être utilisé pour corriger les taux de production mesurés sur des films d'épaisseurs légèrement variables. Notons que cette correction fut appliquée à tous les taux de production obtenus en fonction de l'énergie, mais que seuls ceux mesurés entre 11 et 18.5 eV furent utilisés pour établir la correction. Ceci est dû au fait que ces derniers avaient

des valeurs comparables entre elles, permettant la mise en évidence d'une corrélation avec le signal de sondage correspondant.

La faible correction ainsi effectuée, qui peut paraître anodine en soit, fut en fait très importante, car elle nous permit de discerner des structures dans le comportement de la section efficace en fonction de l'énergie incidente, lesquelles furent reliées à la présence de mécanismes de résonance. Par contre, mentionnons que cette correction ne fut possible qu'à l'intérieur d'un certain pourcentage de variation par rapport à un signal de sondage moyen, ne permettant pas de racheter par exemple les acquisitions effectuées sur des films déposés avant le temps minimal d'attente de refroidissement de la cible.

Notons qu'une croissance couche par couche fut assumée pour les films de THF tel que mentionné précédemment, mais que l'effet de la morphologie des films de THF ne fut pas ici étudié en détail. Une croissance amorphe est supposée pour ces derniers (SANCHE, 1979). Mentionnons aussi que nous avons utilisé, lors de nos mesures en fonction de l'énergie, des films d'une épaisseur de quatre couches, et nous sommes donc limités au régime linéaire, tel que vu à la figure 1.5. Observant la donnée sur cette figure à une épaisseur de six couches, il est raisonnable de se demander si la légère diminution de signal pour cette dernière épaisseur est signe d'une discontinuité. Nous ne croyons pas que ce soit le cas, tout d'abord parce que les barres d'erreur concernant les données de ce graphique rendent possible une simple tendance vers une saturation. De plus, nous ne pouvons prétendre qu'un seul point soit suffisant pour prouver la présence d'une discontinuité. La cueillette de points supplémentaires nous aurait permis d'élaborer sur cette apparente discontinuité, mais en l'absence d'une telle cueillette, nous supposons que la figure 1.5 n'indique qu'une simple tendance vers la saturation telle qu'observée plus tôt

par exemple pour la formation de CO à l'intérieur de films de CO₂ (DESCHAMPS *et al.*, 2004).

Après analyse des spectres d'énergies vibrationnelle et électronique perdues, nous avons suggéré qu'un composé de type aldéhyde était formé par le bombardement du THF par les électrons de basse énergie, et que celui-ci était fort probablement du butyraldéhyde, engendré par isomérisation de la molécule de THF. La création d'aldéhyde avait d'ailleurs été suggérée lors d'une étude préliminaire effectuée sur le THF (ANTIC *et al.*, 1999). Le modèle de formation des produits présenté dans l'article est décrit plus en détail dans une publication précédente (LEPAGE *et al.*, 1997), où il fut utilisé pour la première fois. Afin de quantifier l'apparition d'aldéhyde, le signal provenant d'un film soumis à une exposition aux électrons fut comparé à celui issu de films de THF contenant des proportions connues de butyraldéhyde. Il fut de cette manière possible, par comparaison des figures 1.4 et 1.6, d'obtenir un pourcentage de composé produit par unité de temps d'exposition au faisceau d'électrons. De cette quantité ne restait-il qu'un pas à effectuer vers le calcul d'une section efficace de production d'aldéhyde, connaissant l'intensité ainsi que la section du faisceau incident d'électrons (LEPAGE *et al.*, 1997, 2000). La section efficace obtenue consistait enfin en une quantité absolue ne dépendant plus des conditions expérimentales extensives (e.g., épaisseur, courant incident et temps d'exposition). En effet, la puissance du modèle utilisé est qu'il permet de calculer une valeur absolue pour la section efficace une fois calibré le pourcentage de produit formé par unité de temps, tel qu'exprimé par l'équation (4).

Mentionnons que nous n'avons pas considéré que les produits formés puissent diffuser vers la phase gazeuse. Alors que les fragments créés à l'intérieur du film sont

plus susceptibles de perdre leur énergie par collisions et de rester emprisonnés dans le film, il est raisonnable de se demander si ceux formés près de la surface peuvent avoir assez d'énergie cinétique pour s'échapper du film. Ceci est en fait peu probable dans la présente étude, vu la grosseur des fragments considérés, et le résultat montré en figure 1.5 selon lequel le taux de production augmente linéairement en fonction du nombre de couches jusqu'à environ quatre couches, à une énergie incidente de 14 eV. Un tel comportement démontre par exemple que le taux de production à une couche équivaut au quart du taux de production mesuré à quatre couches, ce qui ne serait pas possible si des fragments s'échappaient de la surface du film.

La section efficace obtenue montrait des singularités en fonction de l'énergie incidente. Elle nous indiqua entre autres que la molécule de THF pouvait être fragmentée par des électrons de basse énergie, et ce, même en deçà de son seuil d'ionisation. La notion de formation d'états excités répulsifs neutres, d'ions positifs ou négatifs, de façon résonante ou non, fut avancée pour expliquer la décomposition de la molécule de THF. Par contre, seule la formation de résonances, ou états anioniques transitoires, pouvait expliquer l'apparition de certaines structures dans la dépendance de la section efficace mesurée en fonction de l'énergie incidente. Les résonances sont formées, comme nous l'avons déjà mentionné, à certaines énergies spécifiques pour lesquelles l'électron peut s'attacher à une molécule.

Nous avons tenté d'expliquer le comportement obtenu en fonction de l'énergie à l'aide de résonances déjà observées dans le cas du THF. Des mesures de fonctions d'excitation vibrationnelle, i.e., de l'intensité d'excitations vibrationnelles données en fonction de l'énergie incidente, ont récemment été effectuées dans notre laboratoire sur

des films multicouches de THF. Celles-ci avaient démontré l'augmentation d'intensité de ces excitations pour certaines énergies incidentes, ceci étant un signe, tel que noté précédemment, de la présence de résonances. Une résonance de type "forme" ainsi observée aux environs de 3.5 eV a par exemple été reliée à une structure obtenue autour de 3 eV dans la section efficace de production de l'aldéhyde. Deux résonances de type "coeur excité" ont quant à elles été proposées comme contribuant à son augmentation rapide entre 6 et 10 eV. Par ailleurs, des mesures de désorption d'ions négatifs H⁻ stimulée par impact électronique (*electron stimulated desorption*, ESD), aussi effectuées sur des films multicouches de THF, ayant pour but d'étudier le processus d'attachement dissociatif, avaient mis en lumière un mécanisme de résonance concernant le THF et pouvant participer au dommage obtenu autour de 10 eV. Cependant, les énergies concernées par ces résonances faisaient en sorte qu'elles ne pouvaient expliquer les structures que nous avons mesurées au-delà de 11 eV dans la dépendance énergétique de la section efficace. D'autres mécanismes de résonance devaient donc entrer en jeu. Nous en avons alors proposé, et ce, en utilisant le concept d'orbitale moléculaire décrit plus tôt, en introduction.

Connaissant ces différentes orbitales ainsi que leurs niveaux d'énergie, des prédictions deviennent envisageables. Notre approche est essentiellement basée sur le modèle du grand-parent, initialement proposé par Schulz et ses collaborateurs, et utilisant une corrélation entre les ions positifs et négatifs de la molécule d'intérêt (SCHULZ, 1973b). Ce modèle permet en effet de prévoir certaines transitions électroniques pouvant mener à la formation d'états anioniques transitoires qui, selon la répartition des électrons dans les différentes orbitales, ont plus de chance de mener à la dissociation de certains

liens de la molécule, et donc à sa fragmentation. Par exemple, un état neutre formé suite à l'autodétachement d'un électron d'une résonance à "coeur excité" impliquant une orbitale occupée liante et une orbitale vide antiliante localisées sur une liaison donnée a de fortes chances d'être dissociatif et de contribuer au bris de ladite liaison. Pour en arriver à proposer des énergies pour de possibles résonances selon cette méthode, il est bien sûr nécessaire d'avoir une connaissance des orbitales moléculaires de la molécule en question, de leurs énergies ainsi que de leur nature. Les énergies des orbitales occupées sont obtenues à partir de spectres photoélectroniques nous informant sur les potentiels d'ionisation successifs de la molécule, qui correspondent aux énergies nécessaires pour arracher les électrons de chacune de ces orbitales. La nature de ces orbitales, i.e, leur caractère liant ou non-liant, est quant à elle déterminée, comme nous l'avons déjà mentionné, à partir de calculs. De telles données étaient disponibles pour la molécule de THF et furent grandement utiles à notre analyse (YAMAUCHI *et al.*, 1997). Des spectres d'excitation électronique montrant des transitions des orbitales occupées vers les orbitales vides, jumelés à des calculs, sont quant à eux nécessaires à une assignation de ces dernières orbitales. De telles informations n'étaient pas disponibles pour la molécule de THF. Une analogie avec la molécule de cyclopentane, similaire à une correspondance déjà effectuée entre les molécules d'oxyde d'éthylène et de cyclopropane (ALLAN et ANDRIC, 1996), nous permit alors de caractériser et d'estimer l'énergie des premières orbitales vides du THF essentielles à notre analyse. Il suffisait pour ce faire de considérer l'effet sur les orbitales moléculaires du cyclopentane du remplacement d'un groupement méthylène par un atome d'oxygène.

Les résultats obtenus nous ont donc permis de proposer de nouveaux mécanismes de déposition d'énergie dans la molécule de THF en phase condensée, menant à une meilleure compréhension de l'interaction entre les électrons de basse énergie et le groupement désoxyribose présent dans l'épine dorsale de l'ADN. Nous avons vu que ces électrons ont la capacité d'ouvrir le cycle de la molécule de THF, et ainsi de mener à un bris simple brin dans l'ADN. Nous avons de plus noté une forte dépendance à l'énergie d'impact pour la fragmentation du THF, dû à la formation d'états anioniques transitoires, ou résonances électroniques. Nous pouvons affirmer que les signatures des résonances observées étaient significatives et fiables dans la mesure où leur présence était explicable utilisant le modèle du grand-parent. Notons que la section efficace que nous avons mesurée se situe dans un même ordre de grandeur, à une énergie de 15 eV par exemple, que celles déterminées pour la formation de CO à partir du méthanol (LEPAGE *et al.*, 1997), de l'acétone (LEPAGE *et al.*, 2000) et du CO₂ (DESCHAMPS *et al.*, 2004), de même que pour la formation de propène à partir du cyclopropane (SWIDEREK *et al.*, 2004). Il serait intéressant pour une étude ultérieure de substituer au THF d'autres molécules analogues au désoxyribose de l'ADN. Par exemple, les molécules de 3-hydroxytétrahydrofurane et d'alcool alpha-tétrahydrofurfuryl, sur lesquelles ont déjà été effectuées des mesures de désorption stimulée par impact électronique d'ions H⁻ (ANTIC *et al.*, 2000, 1999), seraient de bonnes candidates. Elles sont semblables au THF, mais possèdent chacune un groupement en plus se trouvant aussi dans le désoxyribose de l'ADN. Une étude plus poussée de ces molécules donnerait le moyen de vérifier si les électrons de basse énergie ont toujours pour effet de briser le cycle du désoxyribose, mais aussi les nouveaux liens présents. Des sections efficaces de fragmentation demeurent

Discussion et conclusion

aussi à être mesurées sur les différentes bases de l'ADN, de même que sur ses ponts phosphate, ce qui permettrait de faire un pas de plus dans la compréhension des mécanismes de déposition d'énergie dans l'ADN.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier profondément Marc Michaud pour l'incroyable soutien qu'il m'a apporté tout au long de ma maîtrise, tant pour les expérimentations, la préparation de séminaires, que pour la rédaction d'articles. Marc est toujours de bonne humeur, sympathique, rigoureux, et il était toujours prêt à m'aider de façon très généreuse. Ce fut une très grande joie que de travailler avec quelqu'un possédant un tel savoir et faisant preuve d'une générosité à tout rompre dans le partage de celui-ci.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance envers Dr. Léon Sanche pour m'avoir donné la chance de travailler dans son laboratoire. Ce fut un honneur pour moi d'évoluer sous la direction d'un chercheur d'une telle envergure. Je veux aussi le remercier sincèrement pour la liberté qu'il m'a donnée concernant la réalisation de mes projets de recherche, mais aussi les voyages que j'ai effectués durant mes études. Il a été très compréhensif et m'a toujours encouragé dans mes projets. Merci pour votre confiance, votre ouverture d'esprit, ainsi que votre soutien financier.

Je me dois aussi de souligner l'assistance que Pierre Lévesque et Mathieu Deschamps m'ont donnée durant mon apprentissage de l'utilisation de l'appareil. Merci aussi à tous les membres avec qui j'ai progressé au laboratoire, Daniel Robillard, Étienne Hébert, Pierre Cloutier, Evgneni Vichnevetski, Won seok Cho, Andrew Bass, Pawel Mozejko, Radmila Panajotovic, René Fauteux, Martin Pellerin, tant pour leur aide que pour l'ambiance de travail de tous les jours.

Un merci particulier s'impose à Luc Parenteau, pour tous les "deux minutes" d'aide qu'il m'a consacrées quasi quotidiennement, pour sa patience et sa compréhension,

ainsi que pour toutes les discussions enflammées que nous avons eues, et desquelles je vais certainement m'ennuyer.

Je remercie également Petra Swiderek et Claudia Jäggle pour leur aide dans la rédaction de l'article présenté.

Je désire aussi exprimer ma sincère gratitude envers les secrétaires du département, Pierrette Carrier et Francine Lussier, qui étaient toujours de bonne humeur et prêtes à m'aider dans mes périples administratifs. Merci aux autres étudiants du département pour une belle ambiance de travail, pour des parties de hockey et de balle-molle exaltantes.

Finalement, un énorme merci à ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu dans cette aventure, ainsi qu'à ma copine qui a toujours été là, en personne ou en paroles, pour m'encourager dans les moments les plus difficiles.

RÉFÉRENCES

Abdoul-Carime, H., Cecchini, S., et Sanche, L., Alteration of protein structure induced by low energy (<18 eV) electrons: I. The peptide and disulfide bridges, *Radiation Res.* **158**, 23 (2002).

Abdoul-Carime, H., Cloutier, P., et Sanche, L., Low energy (5–40 eV) electron stimulated desorption of anions from physisorbed DNA bases, *Radiation Res.* **155**, 625 (2001).

Abdoul-Carime, H., Dugal, P. C., et Sanche, L., Damages induced by 1–30 eV electrons on thymine and bromouracil substituted oligonucleotides, *Radiation Res.* **153**, 23 (2000).

Abdoul-Carime, H., Dugal, P. C., et Sanche, L., DIET of neutral fragments from chemisorbed biological molecular systems, *Surf. Sci.* **451**, 102 (2000).

Abdoul-Carime, H. et Sanche, L., Sequence specific damage to oligonucleotides induced by 3–30 eV electrons, *Radiation Res.* **156**, 151 (2001).

Abouaf, R., Pommier, J., et Dunet, H., Negative ions in thymine and 5-bromouracil produced by low energy electrons, *Int. J. Mass. Spectrom.* **226**, 397 (2003).

Allan, M. et Andric, L., σ^* resonances in electron impact-induced vibrational excitation of n-propane, cyclopropane, ethylene oxide, cyclopentane, and cyclohexane, *J. Chem. Phys.* **105**, 3559 (1996).

Antic, D., Parenteau, L., Lepage, M., et Sanche, L., Low-energy electron damage to condensed-phase deoxyribose analogues investigated by electron stimulated desorption of H⁻ and electron energy loss spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6611 (1999).

Antic, D., Parenteau, L., et Sanche, L., Electron-stimulated desorption of H⁻ from condensed phase deoxyribose analogues: dissociative electron attachment versus resonance decay into dipolar dissociation, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4711 (2000).

Bader, G., Perluzzo, G., Caron, L.G., et Sanche, L., Elastic and inelastic mean-free-path determination in solid xenon from electron transmission experiments, *Phys. Rev. B* **26**, 6019 (1982).

Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics* (Wiley, New York, 1976), p. 309.

Boudaiffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A., et Sanche, L., Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons, *Science* **287**, 1658 (2000).

Bremner, L. J., Curtis, M. G., et Walker, I. C., Electronic states of some simple ethers studied by vacuum ultraviolet absorption and near-threshold electron energy-loss spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1049 (1991).

Cadioli, B., Gallinella, E., Coulombeau, C., Jobic, H., et Berthier, G., Geometric structure and vibrational spectrum of tetrahydrofuran, *J. Phys. Chem.* **97**, 7844 (1993).

Chandrasekhar, J., et Jorgensen, W. L., Monte Carlo simulations of liquid tetrahydrofuran including pseudorotation, *J. Chem. Phys.* **77**, 5073 (1982).

Christophorou, L. G., *Electron-Molecule Interactions and Their Applications* (Academic, New York, 1984), Vol. 1, p. 174.

Cobut, V., Frongillo, Y., Patau, J. P., Goulet, T., Fraser, M.-J., et Jay-Gérin, J.-P., Monte-Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water—I. Physical and physicochemical aspects, *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 229 (1998).

Davidson, R., Høg, J., Warsop, P. A., et Whiteside, A. B., Electronic spectrum of tetrahydrofuran in the 205-185 nm region, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **68**, 1652 (1972).

Deschamps, M. C., Michaud, M., et Sanche, L., Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within solid films of carbon dioxide, *J. Chem Phys.* **121**, 4284 (2004).

Diaz, Z. et Doepker, R. D., Gas-phase photolysis of tetrahydrofuran at 147.0 and 123.6 nm, *J. Phys. Chem.* **82**, 10 (1978).

Doucet, J., Sauvageau, P., et Sandorfy, C., The vacuum ultraviolet spectrum of tetrahydrofuran, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 316 (1972).

Dugal, P., Abdoul-Carime, H., et Sanche, L., Mechanisms of low energy (0.5–30 eV) electron-induced pyrimidine ring fragmentation within thymine and halogen-substituted single strands of DNA, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5610 (2000).

Dugal, P., Huels, M. A., et Sanche, L., Low-energy (5–25 eV) electron damage to homo-oligonucleotides, *Radiation Res.* **151**, 325 (1999).

Fleming, G., Anderson, M. M., Harrison, A. J., et Pickett, L. W., Effect of ring size on the far ultraviolet absorption and photolysis of cyclic ethers, *J. Chem. Phys.* **30**, 351 (1959).

Göötz, B., Wingerling, H., et Swiderek, P., Vibrational excitation by electron impact in thin solid films of cyclopropane, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **105**, 1 (1999).

Herve du Penhoat, M. A., Huels, M. A., Cloutier, P., Jay-Gerin, J. P., et Sanche, L., Electron stimulated desorption of H⁻ from thin films of thymine and uracil, *J. Chem. Phys.* **114**, 5755 (2001).

Hudson, C. E., Ahmed, M. S., Traeger, J. C., Giam, C. S., et McAdoo, D. J., The reaction coordinate for forming c-C₃H₆⁺ from ⁺CH₂CH₂CH₂OH₂⁺ and the energetics of related reactions, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process* **113**, 117 (1992).

Huels, M. A., Hahndorf, I., Illenberger, E., et Sanche, L., Resonant dissociation of DNA bases by subionization electrons, *J. Chem. Phys.* **108**, 1309 (1998).

Ibach, H., *Electron Energy Loss Spectrometers*, Springer, Berlin, 1991.

Jorgensen, W. L., et Salem, L., *The Organic Chemist's book of orbitals* (Academic, New York, 1973).

Kizilkilic, N., Schuchmann, H. P., et von Sonntag, C., The photolysis of tetrahydrofuran and of some of its methyl derivatives at 185 nm, *Can. J. Chem.* **58**, 2819 (1980).

Klyachko, D. V., Huels, M. A., et Sanche, L., Halogen anion formation in 5-halo-uracil films : X rays vs. sub-ionization electrons, *Radiation Res.* **151**, 177 (1999).

Laverne, J. A. et Pimblott, S. M., Electron energy-loss distributions in solid, dry DNA, *Radiat. Res.* **141**, 208 (1995).

Lepage, M., Letarte, S., Michaud, M., Motte-Tollet, F., Hubin-Franskin, M.-J., Roy, D., et Sanche, L., Electron spectroscopy of resonance-enhanced vibrational excitations of gaseous and solid tetrahydrofuran, *J. Chem. Phys.* **109**, 5980 (1998).

Lepage, M., Michaud, M., et Sanche, L., Low energy electron total scattering cross section for the production of CO within condensed methanol, *J. Chem. Phys.* **107**, 3478 (1997).

Lepage, M., Michaud, M., et Sanche, L., Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone, *J. Chem. Phys.* **113**, 3602 (2000).

Margerum, J. D., Pitts, J. N., Rutgers, J. G., et Searles, S., Photochemical and free radical decompositions of oxetane, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1549 (1959).

Michaud, M., Cloutier, P., et Sanche, L., Compact sample manipulator providing azimuthal and flip rotations for operation between 16 and 1100 K, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2661 (1995).

Pickett, L. W., Hoeflich, N., et Liu, T.-C., The vacuum ultraviolet absorption spectra of cyclic compounds. II. Tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4 dioxane and furan, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4865 (1951).

-
- Pimblott, S.M., Laverne, J.A., et Mozumber, A., Monte Carlo simulation of range and energy deposition by electrons in gaseous and liquid water, A., *J. Phys. Chem.* **100**, 8595 (1996).
- Robin, M. B., *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic, New York, 1973), Vol. 1, p. 260.
- Roquitte, B. C., Photolysis of tetrahydrofuran in the gas phase, *J. Phys. Chem.* **70**, 1334 (1966).
- Sanche, L., Transmission of 0–15 eV monoenergetic electrons through thin-film molecular solids, *J. Chem. Phys.* **71**, 4860 (1979).
- Sanche, L., Interaction of low-energy electrons with atomic and molecular solids, *Scanning Microsc.* **9**, 619 (1995).
- Sanche, L. et Michaud, M., Interactions of low-energy electrons (1–30 eV) with condensed molecules: II. Vibrational-librational excitation and shape resonances in thin N₂ and CO films, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- Scala, A. A., Diau, E. W.-G., Kim, Z. H., et Zewail, A. H., Femtosecond β -cleavage dynamics: Observation of the diradical intermediate in the nonconcerted reactions of cyclic ethers, *J. Chem. Phys.* **108**, 7933 (1998).
- Scala, A. A. et Rourke, W. J., The vacuum UV photolysis of methyl-substituted tetrahydrofurans, *J. Photochem.* **37**, 281 (1987).
- Schulz, G.J., Resonances in electron impact on atoms, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 378 (1973a).
- Schulz, G.J., Resonances in electron impact on diatomic molecules, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973b).
- Shimamura, I. et Takayanagi, K., *Electron-Molecule Collisions*, (Plenum, New York, 1984) pp 1-87.
- Swiderek, P., Deschamps, M. C., Michaud, M., et Sanche, L., Bond formation in reactions of solid cyclopropane induced by low-energy electrons, *J. Phys. Chem. B* **107**, 563 (2003).
- Swiderek, P., Deschamps, M. C., Michaud, M., et Sanche, L., Absolute cross sections for the electron-induced formation of unsaturated hydrocarbons from solid cyclopropane, *J. Phys. Chem.* **108**, 11850 (2004).
- Tam, W.-C. et Brion, C. E., Electron impact spectra of some alkyl derivatives of water and related compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 263 (1974).

Tasaki, K., Yang, X., Urano, S., Fetzer, S., et Lebreton, P. R., UV photoelectron and ab initio quantum mechanical characterization of nucleotides: The valence electronic structures of 2'-deoxycytidine-5'-phosphate, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 538 (1990).

von Sonntag, C., *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet* (Reidel, Dordrecht, 1985) pp 913, 927.

von Sonntag, C., *The Chemical Basis for Radiation Biology* (Taylor and Francis, London, 1987).

Yamamoto, O., *Aging, Carcinogenesis and Radiation Biology*, (Plenum, New York, 1976).

Yamauchi, M., Yamakado, H., et Ohno, K., Penning ionization of cyclic ethers by collision with He*(2³S) metastable atoms, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6184 (1997).