



HAL
open science

Étude expérimentale de systèmes moléculaires complexes par collisions avec des ions multichargés lents

Patrick Rousseau

► **To cite this version:**

Patrick Rousseau. Étude expérimentale de systèmes moléculaires complexes par collisions avec des ions multichargés lents. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2013. tel-04383046

HAL Id: tel-04383046

<https://hal.science/tel-04383046>

Submitted on 9 Jan 2024

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

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

Habilitation à diriger des recherches

**Étude expérimentale de systèmes
moléculaires complexes par collisions
avec des ions multichargés lents**

Patrick Rousseau

Soutenance prévue le jeudi 5 décembre 2013 devant le jury composé par :

Lamri Adoui	professeur à l'université de Caen Basse-Normandie
Manuel Alcamí	professeur à l'Université Autonome de Madrid
Karine Béroff	directeur de recherche CNRS, ISMO, Orsay (rapporteur)
Christian Bordas	directeur de recherche CNRS, ILM, Lyon
Paul-Antoine Hervieux	professeur à l'université de Strasbourg (rapporteur)
Bernd Huber	ingénieur-chercheur CEA, CIMAP, Caen
Marc Simon	directeur de recherche CNRS, LCPMR, Paris

Table des matières

Avant-propos	5
1 Introduction	7
1.1 Systèmes complexes	7
1.2 Méthode expérimentale	10
2 Des ions pour sonder les propriétés physico-chimiques des systèmes complexes	15
2.1 Collisions ion-molécule	15
2.2 Rôle des liaisons intramoléculaires dans les processus de fragmentation	20
2.3 Formation de dications moléculaires par transfert intramoléculaire . . .	25
2.4 Conclusion	29
3 Effet de l'environnement sur la fragmentation	31
3.1 Agrégats à liaisons hydrogène : le cas des agrégats d'acides aminés . . .	32
3.2 Effet de l'hydratation : le cas des agrégats mixtes adenine/eau	34
3.3 Agrégats de van der Waals : le cas des agrégats de HAP	37
3.4 Conclusion	41
4 Réactivité induite par collision avec des ions	43
4.1 Protonation dans des agrégats d'eau purs et mixtes	43
4.2 Formation du fullerène C ₁₁₉	46
4.3 Formation de liaisons covalentes au sein d'agrégats d'acides aminés . .	49
4.4 Conclusion	53
5 Conclusions et perspectives	55
Bibliographie	57

Avant-propos

Mon activité de recherche a commencé en 2002 lorsque j'ai effectué mon stage de DEA. De 2002 à 2007, période couvrant mon doctorat et un stage post-doctoral, j'ai étudié l'interaction d'ions ou d'atomes avec des surfaces. Depuis mon recrutement le 1^{er} octobre 2007 en tant que maître de conférences à l'Université de Caen Basse-Normandie, j'ai rejoint l'équipe « Atomes, molécules et agrégats » (AMA) du CIMAP (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique). Mon arrivée au CIMAP a marqué une reconversion thématique avec une activité de recherche centrée sur l'étude expérimentale de la stabilité de systèmes moléculaires complexes.

En 2002, j'ai effectué mon stage de DEA avec Philippe Roncin et Hocine Khemliche au Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires (LCAM, depuis le laboratoire a intégré l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ISMO). J'ai passé plus de quatre années dans ce groupe (allocataire de recherche-moniteur puis assistant temporaire d'enseignement et de recherche). Mon travail de thèse concernait l'étude de la collision en incidence rasante d'un faisceau d'ions ou d'atomes d'énergie de l'ordre du keV avec des surfaces [1]. Les processus d'échange de charge entre le projectile et la surface étaient étudiés finement par la détection résolue en temps et en position du projectile diffusé en coïncidence avec l'émission électronique [2]. Lors de ce travail de thèse nous avons découvert le régime de diffraction d'atomes rapides en incidence rasante sur les surfaces [3]. Cette découverte a permis le dépôt d'un brevet en France puis à l'international pour un nouveau dispositif de caractérisation de surface [4]. Le développement de cette nouvelle technique a été récompensé par le « Prix de la valorisation de l'Université Paris-Sud » en 2008.

Après ma thèse, j'ai effectué un stage post-doctoral pendant sept mois dans le groupe du Professeur Andrzej Kowalski à l'Université de Gdańsk en Pologne. J'ai ainsi pu encadrer un premier étudiant en thèse, Arkadiusz Ławicki. Ensemble, nous avons étudié la luminescence induite par l'impact d'ions hydrogène H_n^+ et deutérium D_n^+ ($n = 1 - 3$) de quelques centaines d'eV sur des tuiles de carbone du tokamak Tore Supra [5].

Ma recherche au CIMAP porte sur l'étude de l'interaction des ions lents avec des systèmes moléculaires complexes. Ces travaux s'inscrivent dans la lignée des activités du groupe AMA allant vers une complexité croissante du système cible (atome, molé-

cule diatomique, triatomique. . .). L'étude des collisions entre des ions et des systèmes complexes a commencé dans le groupe AMA durant la première moitié des années 2000 sous l'impulsion de Bruno Manil et Bernd Huber (molécules et agrégats de fullerène, molécules et agrégats d'intérêt biologique) [6,7] et de Lamri Adoui (agrégats d'eau) [8].

Grâce à son expertise tant au niveau de la production d'agrégats moléculaires que sur les collisions avec les ions, le groupe AMA a créé de nombreuses collaborations reliées à l'étude des systèmes complexes. Pour ne citer que les plus fortes et celles ayant une influence importante sur ce travail de recherche, nous collaborons avec le groupe de Henrik Cederquist de l'université de Stockholm pour les expériences et nous bénéficions du support théorique donné par l'équipe de Fernando Martín de l'Université Autonome de Madrid, .

Mes activités de recherches depuis 2007 peuvent être regroupées dans trois catégories :

- sonder les propriétés des systèmes moléculaires complexes avec des ions multichargés ;
- étudier les effets de l'environnement moléculaire sur la fragmentation de ces systèmes ;
- étudier la réactivité induite dans des agrégats par la collision avec des ions lents.

Après un chapitre d'introduction, ce mémoire est donc divisé de cette manière et il se termine par une description des perspectives ouvertes par ces travaux.

Depuis mon arrivée au CIMAP, j'ai co-encadré trois étudiants en thèse (Arkadiusz Ławicki, Rémi Maissonny et Michael Capron) ayant soutenus en 2010 et 2011 [9–11]. Actuellement avec Lamri Adoui, nous encadrons Sylvain Maclot qui vient de débiter sa troisième année de thèse. Enfin, Rudy Delaunay vient de commencer son travail de thèse. Les travaux décrits dans ce mémoire sont donc le fruit de cet encadrement doctoral.

1 Introduction

Dans ce chapitre, après une définition des systèmes complexes et une motivation de leur étude, la méthodologie expérimentale est décrite.

1.1 Systèmes complexes

Nous nous intéressons dans ce travail à des systèmes complexes finis ayant une taille nanométrique. Nous pouvons définir un système complexe comme un système constitué par plusieurs atomes (d'une dizaine à plusieurs dizaines) de telle sorte qu'il possède un grand nombre de degrés de liberté ($s = 3N - 6$ où N est le nombre d'atomes). Ainsi, de nombreux processus de relaxation sont possibles en fonction du système, de son énergie interne, de sa charge. Ces processus peuvent entrer en compétition et se produire sur des échelles de temps différentes allant de la femtoseconde à la seconde.

Ils constituent donc une cible très intéressante du point de vue de la physique des collisions afin de répondre à la question de la redistribution de la charge et de l'énergie dans un système de taille finie. L'étude de ces systèmes est un challenge tant du point de vue de la théorie que de l'expérience. D'un côté, le théoricien peut tester des modèles permettant de traiter des systèmes avec un grand nombre de degrés de liberté, de l'autre l'expérimentateur doit développer des spectroscopies adaptées à la mesure des différents processus mais aussi trouver les différentes sources d'excitation nécessaires pour établir une cartographie de l'ensemble de ces mécanismes et ainsi sonder leurs propriétés physico-chimiques.

Afin d'étudier finement ces propriétés, il est donc utile de se placer dans la phase gazeuse afin :

- d'obtenir un système isolé affranchi des interactions avec ses voisins,
- de pouvoir utiliser des spectroscopies performantes telles la spectrométrie de masse pour étudier leur fragmentation ou la spectroscopie micro-onde pour étudier leur structure [12].

Les systèmes complexes présentent une grande diversité, quelques exemples sont donnés à la figure 1.1. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à des sys-

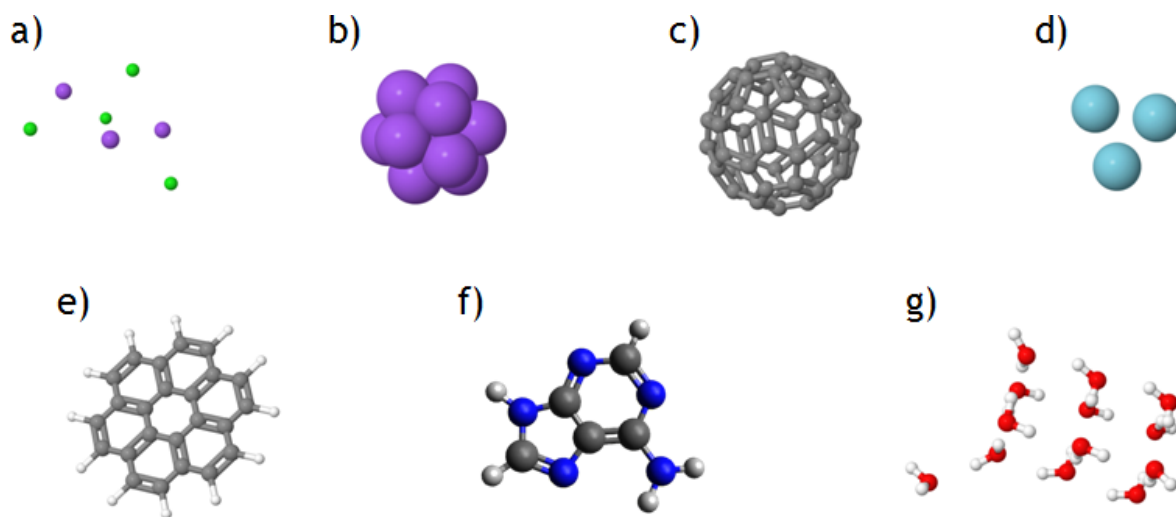


FIGURE 1.1: Quelques exemples de systèmes complexes : a) le trimère $(\text{NaCl})_3\text{Cl}^-$, b) l'agrégat métallique Na_{11} , c) le fullerène C_{60} , d) le trimère d'argon, e) la molécule de coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, f) la molécule d'adénine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ et g) l'agrégat d'eau $(\text{H}_2\text{O})_{11}$. (Les différentes structures ne sont pas à la même échelle.)

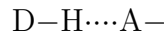
tèmes complexes moléculaires constitués par une molécule complexe ou un agrégat de molécules. Ainsi, nous avons étudié les collisions d'ions lents avec des molécules d'hydrocarbures aromatiques telles celle de coronène présentée à la figure 1.1 mais aussi avec des briques élémentaires des molécules du vivant, les bases nucléiques (comme l'adénine) et les acides aminés, constituant respectivement les acides nucléiques et les protéines. La production des agrégats étant un spécialité du groupe AMA, l'interaction des ions avec des agrégats formés par ces molécules a aussi été largement traitée. Enfin, d'autres cibles de choix ont été les agrégats de C_{60} fullerène et les agrégats d'eau.

D'un côté, les molécules étudiées constituent déjà un système complexe de taille finie possédant une dizaine d'atomes ou plus et présentant une richesse de liaisons covalentes, voire de liaisons intramoléculaire non-covalentes, et donc de processus de désexcitation en fonction de la charge et de l'énergie déposées.

De l'autre, les agrégats considérés ici sont des agrégats faiblement liés par des liaisons non-covalentes de type van der Waals. C'est donc l'interaction électrostatique entre des dipôles (permanents ou induits) au sein de l'agrégat qui est à l'origine de sa cohésion et l'énergie de liaison associée est faible de l'ordre de quelques centaines de meV. Toutefois, ces liaisons jouent un rôle très important dans les systèmes moléculaires du vivant [13] en étant à l'origine de la reconnaissance moléculaire, par exemple l'appariement des bases nucléiques dans les acides nucléiques par des liaisons intermoléculaires, mais aussi de la fonctionnalité des protéines grâce à leur structure secondaire donnée par

des liaisons intramoléculaires.

La liaison dite hydrogène est un exemple typique de ces liaisons faibles. Elle implique un atome d'hydrogène partiellement chargé positivement en raison de la liaison covalente avec un atome électronégatif appelé le donneur D, par exemple, C, N, O, F. En conséquence, l'atome d'hydrogène peut se lier de façon non-covalente avec un autre atome voisin électronégatif, appelé accepteur A.



La longueur typique de ces liaisons est de quelques Å et une énergie de quelques centaines de meV.

Au-delà de l'aspect fondamental lié à la compréhension de la distribution de la charge et de l'énergie dans un système complexe pouvant impliquer un réseau de liaisons non-covalentes et ainsi à la détermination de leurs propriétés physico-chimiques, les systèmes étudiés trouvent aussi des applications par exemple :

- dans le domaine de la chimie de la combustion, où les HAP jouent un rôle clef dans la croissance des suies [14] et certains présentent un risque pour la santé publique [15] ;
- dans les sciences de l'atmosphère, où les agrégats d'eau forment des germes de nucléation des nuages [16] ;
- dans la physico-chimie du milieu interstellaire, où les fullerènes ont été récemment identifiés [17] et, malgré le manque d'identification formelle, les HAP et leurs agrégats sont aussi considérés comme des espèces importantes [18] ;
- dans l'endommagement par les rayonnements, où le développement des radiothérapies du cancer nécessite aussi une approche moléculaire afin de mieux appréhender les processus mis en œuvre [19].

En conclusion, l'étude des processus de relaxation des systèmes complexes permet de répondre à des questions fondamentales mais ouvre aussi des perspectives intéressantes dans des domaines pluridisciplinaires. Les collisions de ces systèmes avec différents sources d'excitation/ionisation (photons, électrons, ions) permet de considérer différents processus de désexcitation. Pour ce travail, nous nous intéressons à l'interaction entre un ion multichargés lents et un système moléculaire composé d'une molécule ou d'un agrégat de molécule. La méthode expérimentale est décrite dans la section différente et l'intérêt de ces collisions est présenté à la section 2.1 du chapitre suivant.

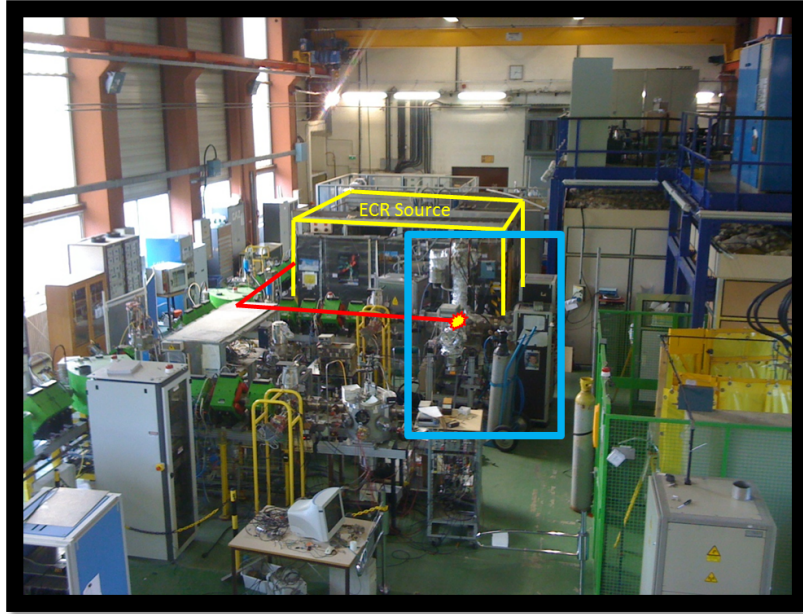


FIGURE 1.2: Vue d'ensemble du hall expérimental de l'installation ARIBE au GANIL. Le dispositif de collision expérimental COLIMACON est encadré en bleu.

1.2 Méthode expérimentale

L'étude expérimentale des systèmes complexes présente un grand intérêt tant du point de vue fondamental que des applications mais il se pose deux grandes questions liées à l'instrumentation nécessaire à la réalisation de telles expériences :

- comment obtenir en phase gazeuse un système moléculaire complexe ?
- comment collecter un maximum d'informations afin de pouvoir finement analyser les processus mis en jeu lors de la désexcitation ?

Les expériences présentées dans ce mémoire ont été réalisées à Caen sur la ligne de faisceau ARIBE (Accélérateur pour la Recherche avec des Ions de Basse Énergie) du GANIL/SPIRAL2 (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds/Système de Production d'Ions Radioactifs Accélérés en Ligne 2). Une photo de l'installation est présentée figure 1.2. Ces études sont menées dans le cadre des recherches interdisciplinaires au GANIL coordonnées par la plateforme d'accueil CIRIL (Centre Interdisciplinaire de Recherche avec les Ions Lourds géré par le CIMAP) qui organise les appels pour les propositions d'expériences et fournit le soutien technique.

Le dispositif de collision utilisé est appelé COLIMACON pour COLLisions Ion-Molécule/Agrégat COmplexe Neutre dont le schéma de principe est présenté à la figure 1.3. Ce dispositif permet de réaliser des collisions en faisceaux croisés entre un faisceau cible et le faisceau d'ions produit par l'accélérateur [20]. Les produits cationiques de

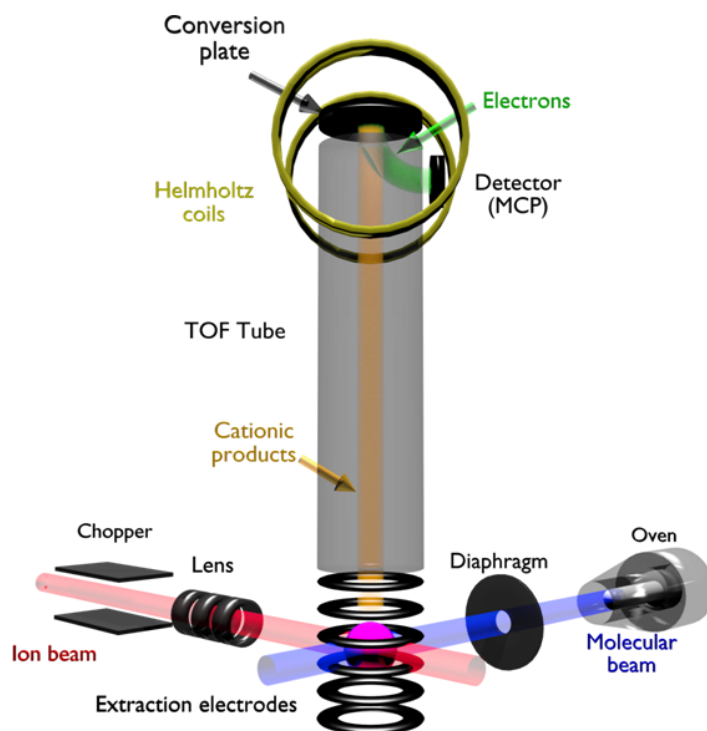


FIGURE 1.3: Schéma de principe du dispositif COLIMACON.

l'interaction sont extraits orthogonalement dans un tube à temps de vol permettant leur analyse suivant leur rapport masse sur charge (m/q). Ce système d'analyse a été spécialement dessiné afin d'obtenir une bonne résolution même en considérant que la taille de la zone d'interaction est grande de l'ordre de $20 - 30 \text{ mm}^3$ en raison de la difficulté de focaliser un faisceau de particules chargées. Une résolution de 1500 est obtenue pour ce spectromètre avec l'utilisation d'un laser [21]. Dans la pratique, il est possible de « séparer » les contributions isotopiques de l'ion C_{60}^+ ($m/q = 720$) produits par la collision avec un faisceau d'ion soit une résolution de l'ordre de 500.

Les ions projectiles sont produits dans une source à résonance cyclotronique électronique permettant de produire un faisceau de courant élevé d'ions multichargés (quelques μA après la sélection en masse par un dipôle). La charge du projectile peut varier entre $q = 2$ pour l'hélium à une trentaine pour le xénon. Il est bien évidemment aussi possible de produire des ions simplement chargés, nous présentons plus loin des résultats de collisions avec des ions He^+ . L'énergie cinétique des ions peut être variée entre 5 et $18 q\text{keV}$.

Le faisceau cible est produit par deux sources différentes suivant que nous souhaitons étudier une molécule isolée ou un agrégat de molécule. Dans tous les cas, la première étape consiste à obtenir en phase gazeuse la molécule d'intérêt. Cette étape n'est pas simple, les molécules complexes étant généralement sous forme de poudre à tempéra-

1 Introduction

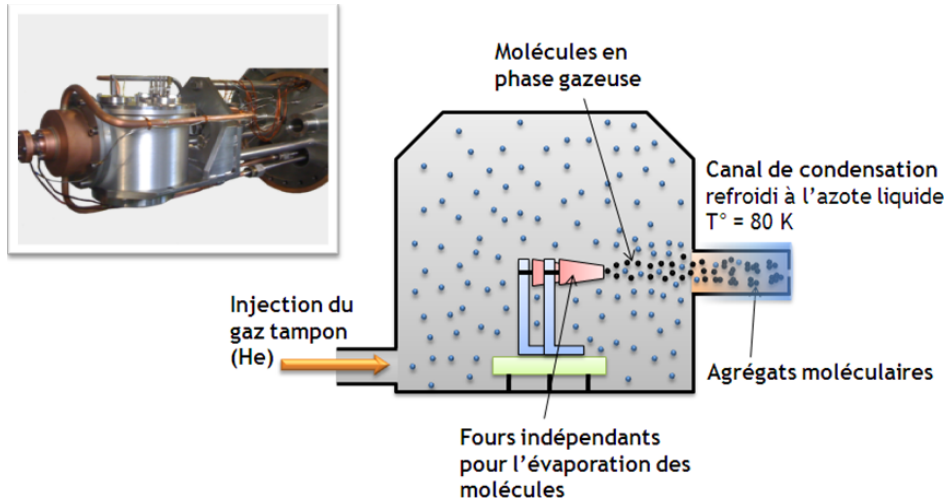


FIGURE 1.4: Schéma de principe de la source d'agrégation gazeuse. L'encart présente une photo de la source utilisée sur le dispositif COLIMACON.

ture ambiante. Un chauffage est donc nécessaire pour obtenir une pression de vapeur suffisante pour obtenir un faisceau. En se plaçant sous vide, le chauffage est facilité par le fait que la pression de vapeur dépend aussi de la pression. Toutefois, le chauffage peut s'accompagner d'une décomposition thermique de la molécule due à l'énergie interne associée. En particulier, les molécules d'intérêt biologique sont relativement fragiles et l'évaporation dans un creuset n'est vraiment facile que pour les briques élémentaires, bases nucléiques et acides aminés.

Pour obtenir le faisceau de molécules isolées, nous utilisons le jet effusif produit par le chauffage d'un creuset à l'aide d'un câble de type thermocoaxial ; la température du four est mesurée par un thermocouple. Par la présence d'un diaphragme placé au plus près de la zone d'extraction et par le fait que cette dernière est entourée d'un piège à azote liquide lors des expériences, nous obtenons un faisceau relativement fin de molécules au centre de la zone d'interaction et nous évitons le dépôt des molécules sur les électrodes.

Pour produire un agrégat, deux conditions doivent être réalisées :

- l'énergie de cohésion associée à la formation d'un agrégat doit être dissipée à l'aide d'une collision avec un troisième corps ;
- l'énergie interne du système doit être suffisamment faible pour permettre la survie de l'agrégat après sa formation.

Pour répondre au premier critère, une source d'agrégats utilise un gaz tampon, inerte, le plus souvent un gaz rare, typiquement de l'argon ou de l'hélium. La seconde condition est généralement atteinte par la détente supersonique du gaz à travers un orifice.

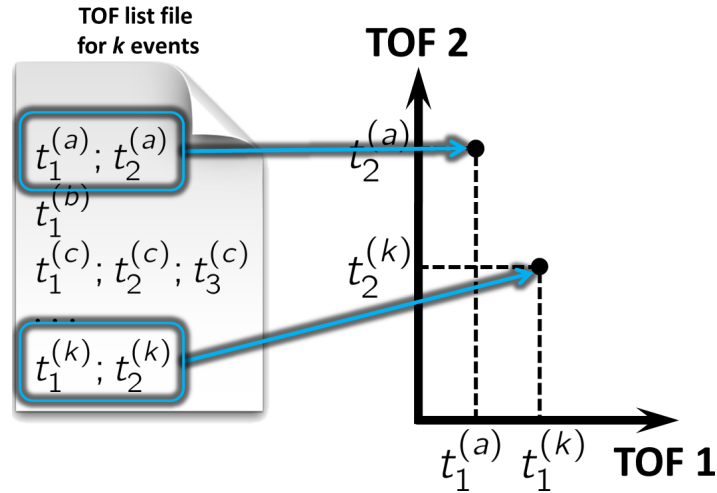


FIGURE 1.5: Principe de création de la carte de coïncidence entre les deux fragments chargés émis lors de la dissociation d'un dication moléculaire à partir de la liste des événements.

Dans notre cas, nous n'utilisons pas une détente supersonique pour produire les agrégats moléculaires mais le principe de l'agrégation gazeuse; le schéma de principe d'une telle source est donné à la figure 1.4. La vapeur des molécules à agréger est obtenue par évaporation. Le creuset est situé dans une enceinte sous une pression de l'ordre du millibar du gaz tampon (ici de l'hélium). Le gaz tampon sert aussi de gaz porteur entraînant les agrégats produits vers la zone d'interaction. Pour une source d'agrégation gazeuse, le formation et le refroidissement des agrégats se réalisent au niveau du canal de condensation, ici refroidi à l'azote liquide. Le temps de résidence des molécules dans le canal est de l'ordre de la milliseconde permettant ainsi la production d'agrégats de grande taille et la thermalisation par les collisions avec les atomes d'He permet d'obtenir une énergie interne des agrégats de 80K.

Nous nous intéressons aux processus de relaxation du système complexe excité lors de l'interaction avec un ion lent multichargé. La désexcitation conduit généralement à la dissociation du système en fragments qui peuvent être chargés positivement. Nous analysons donc les produits cationiques de l'interaction à l'aide de la spectrométrie de masse par temps de vol [22]. Afin de mieux comprendre la dynamique de fragmentation, il est utile de collecter un grand nombre d'information. Ainsi, nous mesurons en coïncidence les fragments chargés provenant d'une unique collision entre un ion projectile et le système moléculaire. C'est-à-dire que nous enregistrons pour chaque événement les temps de vol des fragments associés sous forme de liste. Nous pouvons ainsi considérer les corrélations entre les fragments d'un unique événement, à la manière de la méthode PIPICO (*PhotoIon-PhotoIon COincidence*) [23], en étudiant par

1 Introduction

exemple leur charge ou leur énergie cinétique. Connaissant le nombre de charges détectées dans les fragments, nous pouvons aussi connaître la charge du système avant la dissociation. Par exemple, dans le cas de la dissociation d'un dication moléculaire AB^{++} en deux fragments simplement chargés A^+ et B^+ , nous pouvons tracer le temps de vol du fragment le plus lent (le plus lourd) en fonction du temps de vol du fragment le plus rapide (le plus léger) afin d'établir la carte de coïncidence suivant le principe décrit à la figure 1.5. Nous obtenons alors des îlots de corrélation et, en considérant la conservation de l'impulsion, il est possible de remonter à l'énergie cinétique associée à la fragmentation ainsi que pour une fragmentation à trois corps la succession des processus de fragmentation par l'étude de la forme de l'îlot [24].

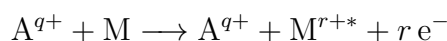
2 Des ions pour sonder les propriétés physico-chimiques des systèmes complexes

Au-delà de son intérêt fondamental dans le domaine de la physique des collisions, l'étude de l'interaction entre des ions et des molécules complexes en phase gazeuse permet de sonder finement les propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires. Dans ce chapitre, nous présentons les différents processus mis en jeu lors de l'interaction ion-molécule et l'intérêt que peuvent présenter les ions lents pour sonder les systèmes moléculaires complexes. Nous discutons ce point à l'aide de résultats issus de publications sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques [25]. Puis, nous illustrons grâce à des exemples avec des molécules d'acides aminés [26, 27] comment une étude couplée expérience/théorie de la dynamique de fragmentation des dications moléculaires, formés lors de l'interaction ion-molécule, permet de montrer l'importance des liaisons intramoléculaires non-covalentes et des réarrangements moléculaires dans les processus de désexcitation.

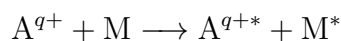
2.1 Collisions ion-molécule

Lors de la collision dont l'échelle de temps est de l'ordre de la femtoseconde, voire subfemtoseconde dans les cas des ions rapides, différents processus sont mis en jeu et entrent en compétition.

Ionisation un électron de la cible est éjecté vers le continuum.



Excitation un électron de la cible est amené vers un état excité, l'excitation peut aussi se produire sur le projectile.



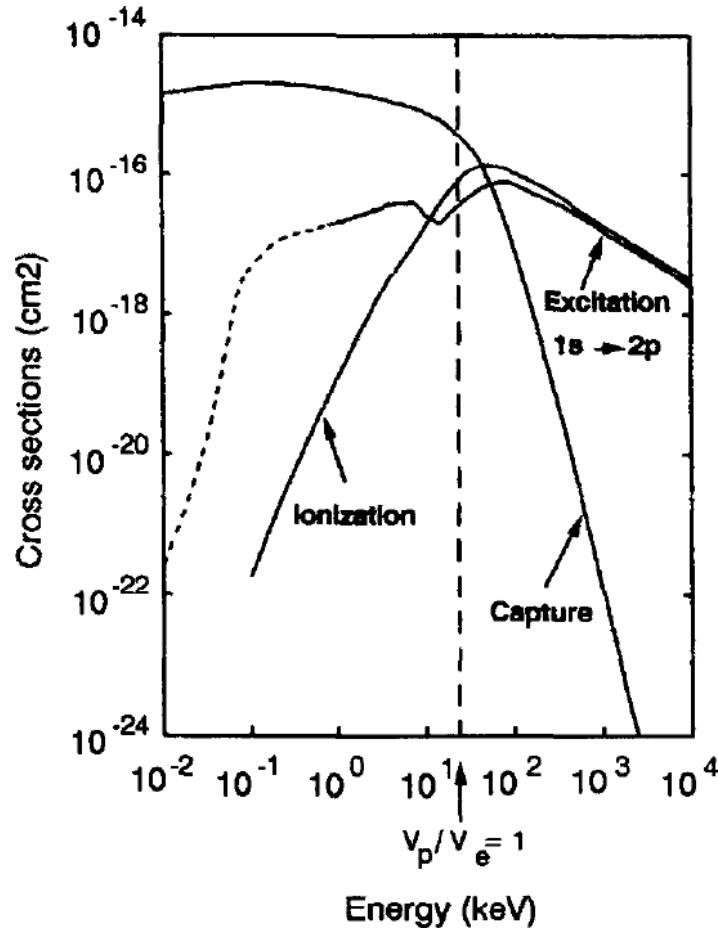
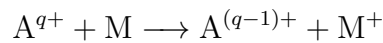


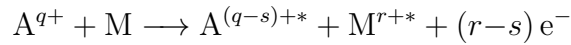
FIGURE 2.1: Sections efficaces des différents processus pour la collision entre un proton H^+ et un atome d'hydrogène en fonction de l'énergie [28].

Capture électronique un électron de la cible est transféré de la molécule vers l'ion incident.



La section efficace de ces processus dépend de nombreux paramètres mais leur importance relative est régie par la vitesse du projectile par rapport à la vitesse des électrons actifs de la cible. La figure 2.1 représente les sections efficaces en fonction de l'énergie dans le cas de la collision d'un proton avec un atome d'hydrogène [28], ce cas d'école est une bonne illustration de la variation des sections efficaces avec la vitesse. Pour des vitesses élevées, l'ionisation est le processus dominant avec l'excitation alors que pour des vitesses faibles, la capture électronique va largement dominer. Dans le régime des vitesses intermédiaires, les trois processus sont du même ordre de grandeurs et le pouvoir d'arrêt des ions dans la matière, c'est-à-dire la quantité d'énergie perdue par unité de longueur, est maximale.

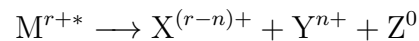
Ainsi lors des collisions avec des ions lents, c'est-à-dire dont la vitesse est inférieure à celle des électrons actifs, typiquement de l'ordre de l'unité atomique de vitesse, la molécule est ionisée par capture électronique. Les électrons mis en jeu sont généralement les électrons de valence et ceux des couches les plus externes en fonction de l'état de charge de l'ion-projectile et de la structure électronique de la cible moléculaire. Dans le cas des ions multichargés lents tels que le Xe^{20+} , plusieurs captures électroniques vont avoir lieu, d'autant plus que les électrons capturés peuvent l'être sur des états excités du projectile amenant à une désexcitation par effet Auger suivie par une autre capture etc. À la fin de l'interaction, l'ion projectile aura ainsi stabilisé s électrons mais r électrons de la cible auront été capturés, ainsi la collision peut se résumer par l'équation suivante :



Ainsi dans le cas des collisions entre des ions Xe^{30+} et des C_{60} fullerène, il a été observé que le projectile peut capturer jusqu'à 80 électrons [29].

La cible moléculaire après l'interaction se retrouve donc chargée et excitée. De plus, comme le caractère « instantané » des transferts de charge lors de la collision permet de considérer que le mouvement des noyaux atomiques est gelé, l'ionisation peut être assimilée à une transition de type Franck-Condon et la molécule peut se retrouver dans un état excité. Suivant le degré d'ionisation et l'énergie d'excitation, plusieurs scénarios sont envisageables :

- la molécule peut accommoder la charge et l'énergie déposées, nous observons alors un (multi)cation moléculaire (méta)stable M^{r+*} ;
- la répulsion coulombienne due aux charges est trop forte, la molécule se fragmente en plusieurs fragments chargés, nous parlons alors de fission ;



- la molécule peut accommoder la charge mais sous l'effet de l'énergie interne trop élevée la molécule se dissocie généralement par émission de particules neutres, nous parlons alors d'évaporation.



L'ionisation par capture électronique présente un autre intérêt. La capture est un processus résonnant qui se produit lorsque la distance entre la cible et le projectile est inférieure à un rayon critique de capture. En effet, l'approche de l'ion permet un

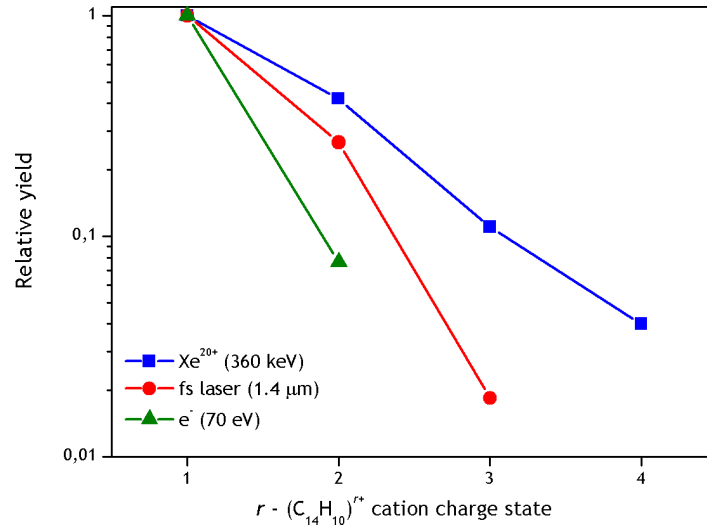


FIGURE 2.2: Rendements relatifs de production des cations d'anthracène $C_{14}H_{10}^{r+}$ pour différentes méthodes d'ionisation.

abaissement de la barrière de potentiel qui sépare les niveaux électroniques de la cible et du projectile à l'infini. L'abaissement de la barrière est d'autant plus fort que la charge de l'ion incident est élevée. Ainsi avec un ion multichargé comme l'ion Xe^{20+} , le rayon de capture peut être très grand, de l'ordre de quelques dizaines d'unités atomiques de longueur (l'unité atomique de longueur est notée a_0). L'interaction est donc dominée par des processus ayant lieu à de grandes distances comparées à la dimension des systèmes complexes (quelques a_0). Ainsi le transfert d'énergie dans le système est faible (de l'ordre de quelques eV). Il peut donc être considéré comme « froid » après l'interaction comparé à l'ionisation par photon ou électron.

Ceci est illustré par la figure 2.2 sur laquelle sont représentés les rendements de production des multications de la molécule d'anthracène, un petit hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) de formule $C_{14}H_{10}$, lors de l'ionisation par impact électronique à une énergie de 70 eV [30], par un laser infrarouge femtoseconde [31] et par des ions multichargés lents Xe^{20+} avec une énergie de 360 keV. Les cations moléculaires multichargés formés sont métastables grâce à l'existence de barrières de fission [32]; ils peuvent donc survivre à l'échelle de la microseconde correspondant aux temps caractéristiques des expériences comparées ici. Nous observons des taux de survie plus importants dans le cas de la collision avec des ions multichargés en raison d'une excitation moindre des cations limitant ainsi le passage de la barrière de fission.

Il est également possible de varier le dépôt d'énergie dans le système étudié en changeant la charge du projectile et donc la distance à laquelle a lieu la capture électronique. Pour cela, nous pouvons comparer les spectres de la figure 2.3 dans le cas de la frag-

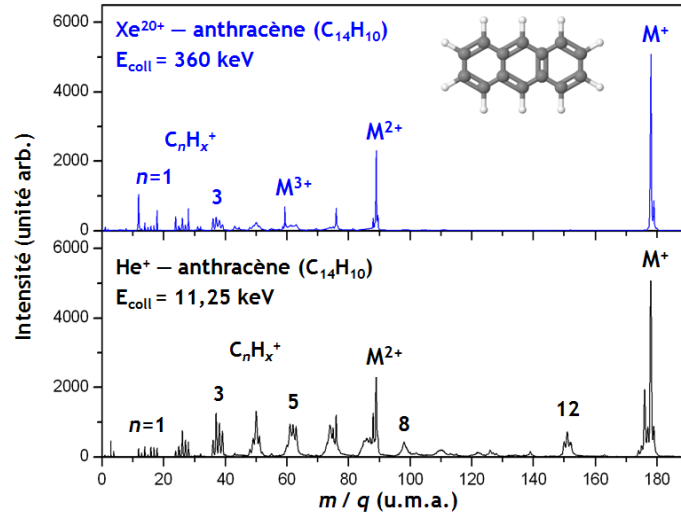


FIGURE 2.3: Spectres de masse des produits cationiques de l'interaction de la molécule d'anthracène avec des ions He^+ d'énergie 11,25 keV (en bas) et des ions Xe^{20+} d'énergie 360 keV (en haut).

mentation de la molécule d'anthracène après la collision avec un ion simplement chargé He^+ et un ion multichargé Xe^{20+} pour une vitesse de collision similaire. La dissociation moléculaire des HAP comme l'anthracène se produit par différents canaux suivant l'énergie et la charge du système [32]. Les premières voies de dissociation correspondent à la perte d'atomes d'hydrogène ($-n\text{H}$) ou de molécules d'hydrocarbures ($-\text{C}_n\text{H}_x$) associées à une énergie de dissociation de l'ordre de 5 eV. Ainsi, suite à l'interaction avec des ions He^+ , la molécule est fortement excitée comme le montre la perte importante d'hydrogène (les pics à gauche du pic associé au cation de la molécule intacte et noté M^+), ou la perte d'acétylène ($-\text{C}_2\text{H}_2$ qui correspond au pic principal du groupe noté 12). Au contraire, dans le cas des collisions avec des ions Xe^{20+} , nous n'observons pas ces pics, la molécule a été ionisée à grande distance avec un faible transfert d'énergie de l'ordre de 2-3 eV [33]. Nous pouvons aussi remarquer que la fragmentation est moins importante dans le cas des collisions avec les ions multichargés, 36% de l'intensité du spectre contre 63% pour les collisions avec les ions He^+ . Il est intéressant de noter que le spectre de fragmentation dans le cas de la collision avec les ions He^+ présente une forme en cloche avec un maximum pour les fragments C_nH_x^+ avec $n = 4 - 5$, ce qui est typique des systèmes « chauds » et d'une fragmentation statistique pour lequel l'énergie a été redistribuée sur l'ensemble du système, nous pouvons dire que la fragmentation est gouvernée par la « température ». Dans le cas des collisions avec les ions Xe^{20+} , la distribution des fragments C_nH_x^+ est piquée vers les petits fragments, nous ne sommes plus dans le cas d'une fragmentation purement statistique car, sous

l'effet de la répulsion coulombienne, la fission des multications d'anthracène $C_{14}H_{10}^{r+}$ en petits fragments devient importante, la fragmentation est alors plutôt gouvernée par la charge.

2.2 Rôle des liaisons intramoléculaires dans les processus de fragmentation

L'interaction « douce » des ions multichargés avec les systèmes moléculaires complexes est particulièrement intéressante pour étudier des systèmes fragiles, comme les molécules d'intérêt biologique, ou pour tester la validité de calculs théoriques. Ainsi, nous avons mené une étude conjointe expérience/théorie de l'ionisation et de la fragmentation d'un acide aminé, l'acide γ -aminobutyrique (GABA) [26]. D'un point de vue expérimental, la fragmentation du cation et du dication a été étudiée à Caen, en particulier la dynamique de fragmentation du dication en mesurant en coïncidence les fragments provenant d'une même molécule doublement chargée après l'interaction avec des ions O^{6+} . Ces résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats de calculs de chimie quantique effectués avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'étude théorique a été réalisée par l'équipe de chimie quantique de l'Université Autonome de Madrid (Sergio Díaz-Tendero, Manuel Alcamí et Fernando Martín).

GABA est un acide aminé de type γ , c'est à dire que le groupe amine (NH_2) est attaché au troisième carbone, noté C_γ , de la chaîne carbonée de la molécule. Cette propriété permet une souplesse du squelette moléculaire et des interactions intramoléculaires fortes deviennent possibles entre les groupes acide ($COOH$) et amine de la molécule. Ainsi, il a été observé par spectroscopie micro-onde que la molécule neutre se replie sous l'effet d'une interaction intramoléculaire $n \rightarrow \pi^*$ [34]. Nos collègues madrilènes ont calculé la structure du cation de GABA et ont déterminé que la structure la plus stable est aussi « cyclique » mais avec une interaction intramoléculaire différente de l'espèce neutre, c'est la structure notée $gG1^+$ de la figure 2.4.

Cette interaction intramoléculaire joue un rôle important dans la fragmentation de la molécule. Ainsi, dans le cas de la fragmentation du monocation $GABA^+$, nous pouvons observer dans le spectre de masse de la figure 2.5 un signal important pour le cation caractérisé par le rapport masse sur charge $m/q = 85$. Ce fragment, caractéristique de fragmentation de la molécule de GABA, est généralement attribué à la perte de la molécule d'eau H_2O . Les calculs ont permis de mettre en évidence le rôle de la liaison intramoléculaire dans cette voie de dissociation et une étude des différents chemins a permis de conclure que ce fragment est favorisé en raison de la formation d'une espèce

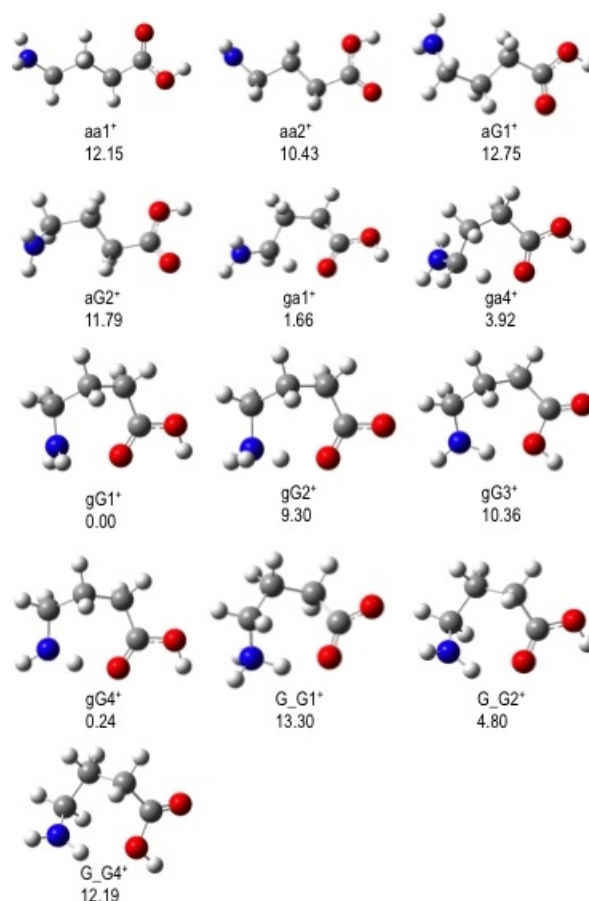


FIGURE 2.4: Structures moléculaires des conformères du cation de l'acide γ -aminobutyrique ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $m = 103$ u.m.a.). L'énergie, donnée en kcal.mol^{-1} par rapport à la configuration la plus stable notée gG1^+ , est calculée avec le niveau de théorie B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31++G(d,p).

cyclique très stable comme le montre la figure 2.6.

Le dication GABA^{2+} est instable vis-à-vis de la charge, il n'est pas observé dans le spectre de masse de la figure 2.5 et les calculs montrent qu'il se dissocie immédiatement sous l'effet de la répulsion coulombienne. Afin d'étudier sa dynamique de fragmentation, nous pouvons considérer la corrélation entre les deux fragments simplement chargés produits. À cette fin nous pouvons tracer la carte de coïncidence qui représente le temps de vol du fragment le plus lent (c'est-à-dire le plus lourd si les fragments sont simplement chargés) en fonction du temps de vol du fragment le plus rapide (le plus léger). La carte obtenue dans le cas des collisions entre les ions et la molécule GABA est donnée à la figure 2.7. Pour les acides aminés, la première charge est localisée de manière préférentielle sur le groupe amine [35, 36]. La question pour un acide aminé γ comme la molécule de GABA est de savoir où se localise la seconde charge et en conséquence

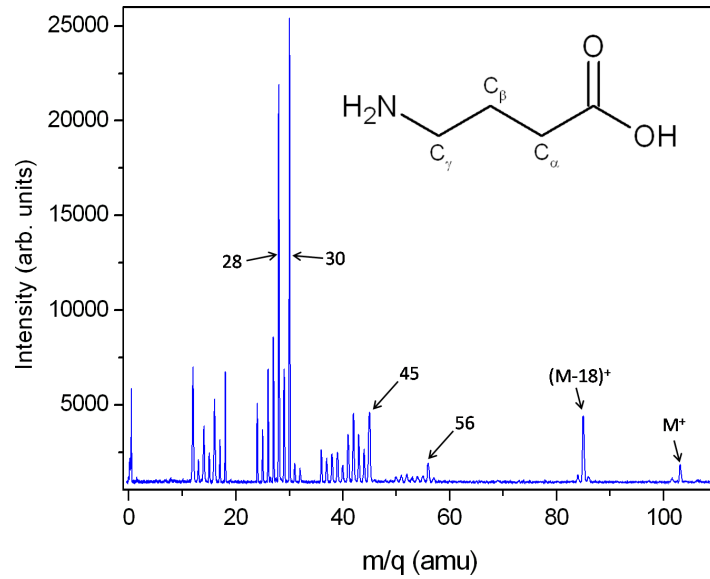


FIGURE 2.5: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction à 48 keV entre un ion O^{6+} et la molécule GABA.

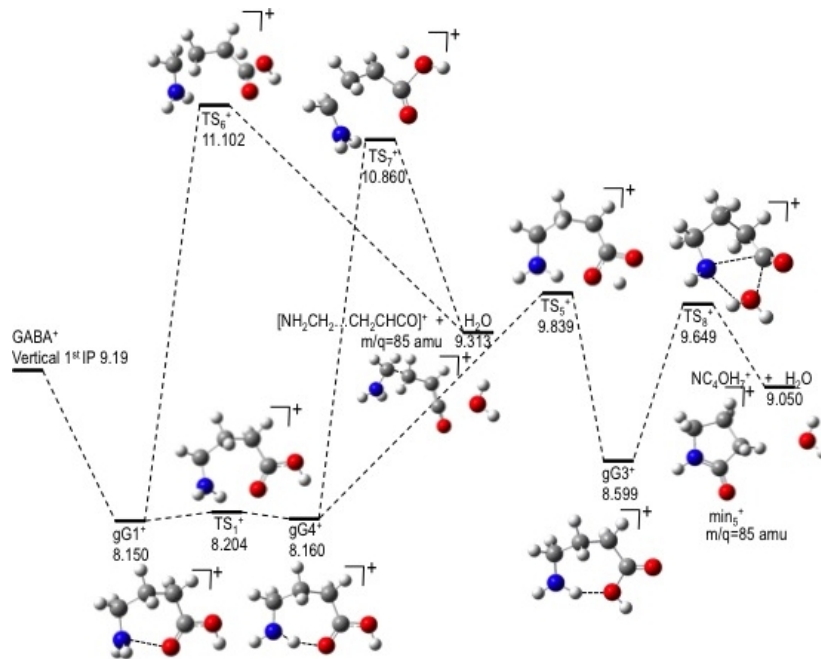


FIGURE 2.6: Chemins de dissociation calculés pour obtenir le fragment $m/q = 85$ en considérant la perte d'une molécule d'eau à partir du cation $GABA^+$. Les énergies, exprimées en eV par rapport au conformère le plus stable de la molécule neutre, sont calculées avec le niveau de théorie B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31++G(d,p).

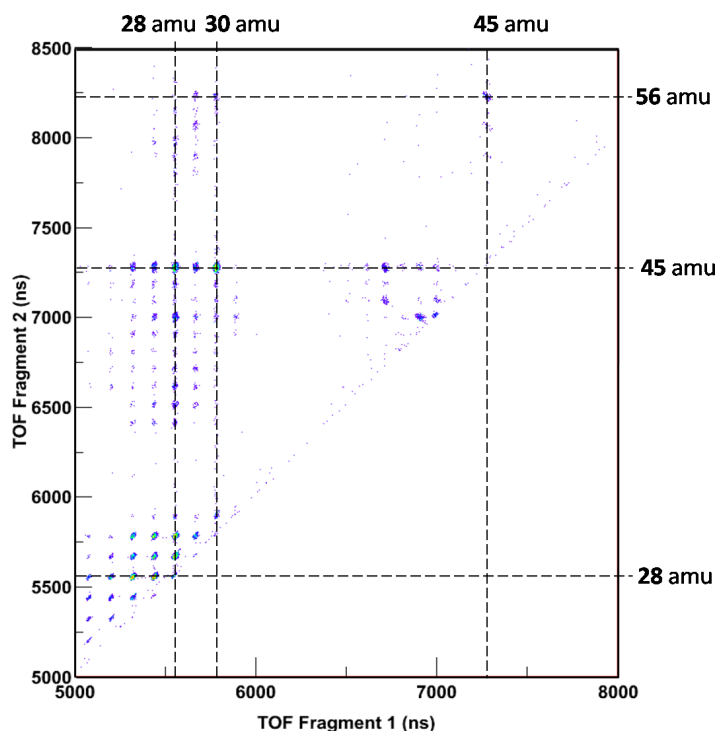


FIGURE 2.7: Carte de coïncidence des deux fragments émis lors de la dissociation de l'ion GABA²⁺ produits lors de la collision avec un ion O⁶⁺ d'énergie 48 keV.

où se situe la rupture amenant la fragmentation du dication. Les différents îlots de coïncidence observés dans la carte de la figure 2.7 peuvent être attribués à un couple de fragments dont un provient systématiquement du fragment NH₂CH₂⁺ ($m/q = 30$) ou d'un fragment de ce cation (typiquement HCNH⁺ $m/q = 28$) ce qui montre bien que la première charge est localisée sur le groupe amine. Le second fragment est souvent associé à une charge située sur le groupe carboxyle COOH⁺ ($m/q = 45$) ou un des ses fragments (CO⁺ et COH⁺, $m/q = 28$ et 29 respectivement).

Les résultats des calculs pour la fragmentation du cation GABA⁺ et du dication GABA²⁺ sont résumés sur la figure 2.8. L'ensemble des îlots observés expérimentalement peuvent être expliqués par les chemins de fragmentation proposés, éventuellement suivis de fragmentation supplémentaire. La simple considération des énergies relatives des voies de sortie reflète le comportement général de la localisation de la charge avec la première charge sur le groupe amine et la seconde sur le groupe carboxyle. Toutefois, seuls des calculs de dynamique peuvent confirmer cette tendance mais ces calculs sont généralement très gourmands en ressources (par exemple ceux effectués par Pablo López-Tarifa lors de sa thèse dans l'équipe de Madrid pour modéliser les résultats obtenus à Toulouse par l'équipe de Patrick Moretto-Capelle sur la collision

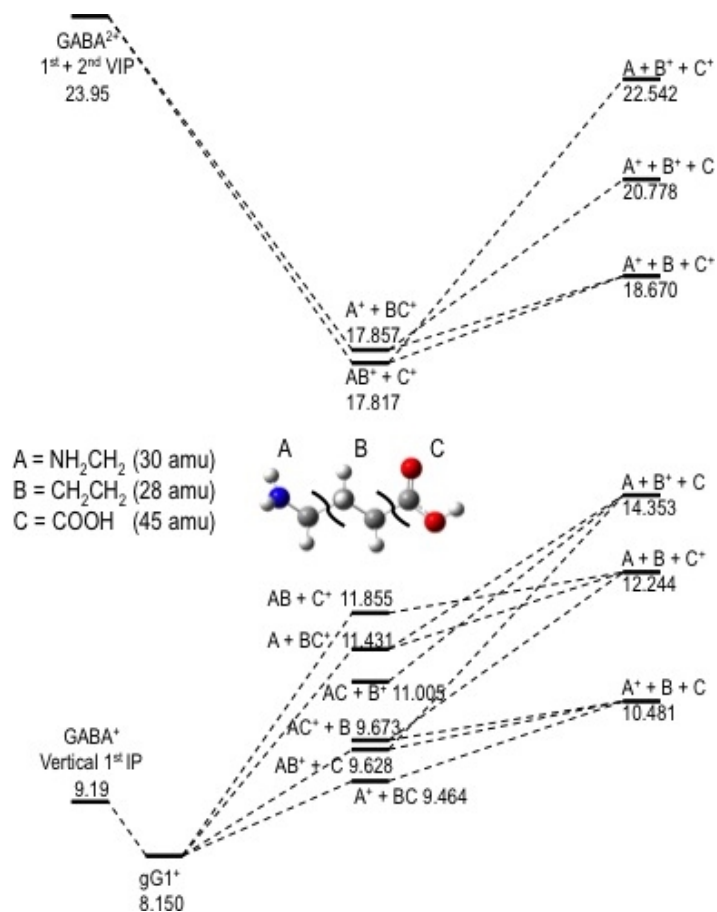


FIGURE 2.8: Résumé des calculs des voies de dissociation calculées pour le cation et le dication de la molécule GABA pour une rupture suivant chacune des trois liaisons C – C de la molécule.

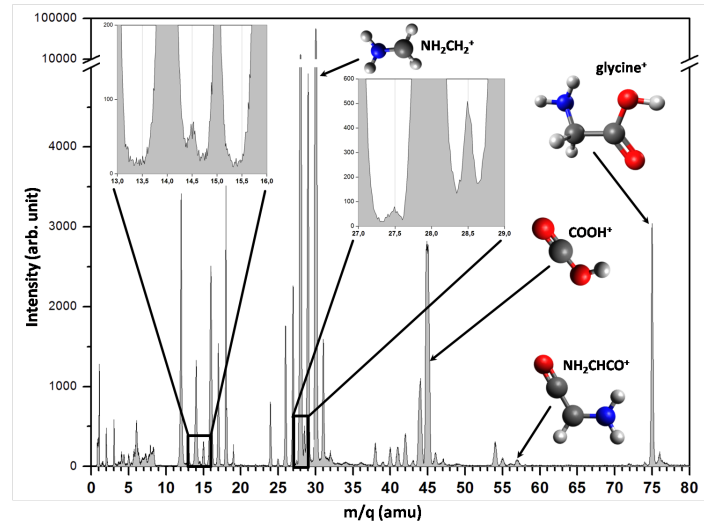


FIGURE 2.9: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction à 387,5 keV entre un ion Xe^{25+} et la molécule de glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $m = 75$ u.m.a.).

entre un proton de 100 keV et la molécule d'uracile [37]). Au moment de cette étude en 2011, Sergio Díaz-Tendero commençait à appliquer une méthode de dynamique moléculaire « simple » et moins coûteuse appelée Atom centered Density Matrix Propagation (ADMP) [38]. À la différence des calculs effectués par P. López-Tarifa avec la méthode Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT), la méthode ADMP ne permet pas de traiter les états électroniques excités. Comme pour la méthode Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) [39], il y a un traitement dans le temps du mouvement de particules fictives évitant d'optimiser à chaque pas la fonction d'onde comme c'est le cas dans une dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer. Alors que la méthode CPMD propage des particules fictives représentant les orbitales, la méthode ADMP considère la matrice densité. Cette méthode a été utilisée depuis pour réaliser les dynamiques moléculaires présentées dans la section suivante.

2.3 Formation de dications moléculaires par transfert intramoléculaire

Nous avons vu que dans le cas de la molécule GABA, le dication moléculaire est instable en raison de la répulsion coulombienne qui l'emporte sur les forces de cohésion du système. En étudiant la collision d'ions multichargés avec la molécule de glycine, le plus petit acide aminé, le dication gly^{2+} n'est pas stable mais nous avons observé des pics correspondant à un rapport masse sur charge non entier, c'est à dire associés

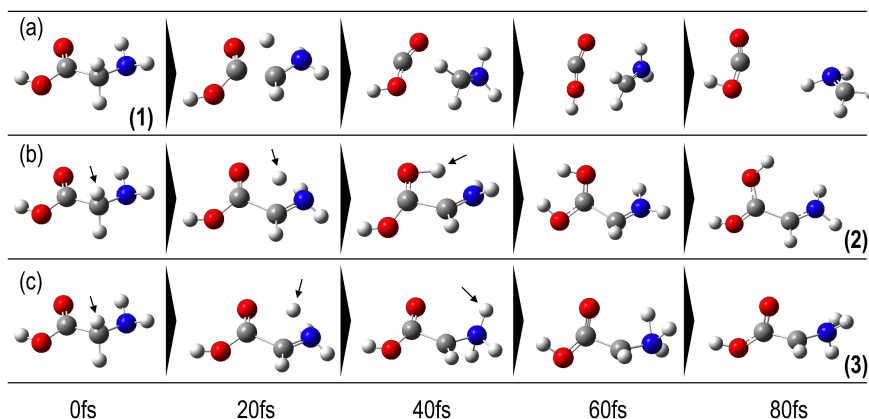


FIGURE 2.10: Instantanés de trois types de dynamiques moléculaires obtenues pour le dication de glycine avec une énergie interne d'environ 2 eV. En haut, la simulation aboutit à la fission donnant les fragments NH_2CH_2^+ et COOH^+ , au milieu la forme énol $\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^+$ du dication de glycine est obtenue après un transfert intramoléculaire d'hydrogène, en bas le transfert d'hydrogène conduit à la formation de $\text{NH}_3\text{CHCOOH}^{2+}$.

à des fragments multichargés. La figure 2.9 présente le spectre de masse des produits cationiques de la collision à 387,5 keV entre un ion Xe^{25+} et la molécule de glycine. Les zooms dans les régions d'intérêt permettent de mieux distinguer les pics à $m/q = 14,5$, $m/q = 27,5$ et $m/q = 28,5$ correspondant à des dications moléculaires. Il est intéressant d'observer des dications de fragments alors que la molécule intacte doublement chargée n'est pas observée, d'autant plus que ces dications ne sont observés que dans le spectre associé à une multiplicité égale à 1, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de fragment chargé en coïncidence avec ces dications et qu'ils proviennent donc de la dissociation du dication gly^{2+} . Donc un système moléculaire instable vis-à-vis de la charge se stabilise en émettant une particule neutre. Un tel processus ne peut se comprendre que s'il est associé à la formation d'une espèce possédant des liaisons particulièrement fortes pour compenser une répulsion coulombienne accrue par la diminution de la taille. De nouveau, la collaboration expérience/théorie avec l'équipe de l'Université Autonome de Madrid, renforcée par l'arrivée au sein de l'équipe madrilène de Dariusz Piekarski, a permis de mieux appréhender le mécanisme mis en jeu [27].

La figure 2.10 présente deux exemples de simulations de dynamique moléculaire obtenues pour le dication de glycine gly^{2+} avec une énergie interne d'environ 2 eV. Le premier cas correspond à une « explosion » coulombienne de la molécule, c'est le résultat attendu en raison de l'instabilité vis-à-vis de la charge de la molécule, les deuxième et troisième cas sont plus intéressants, car sur la même échelle de temps,

2.3 Formation de dications moléculaires par transfert intramoléculaire

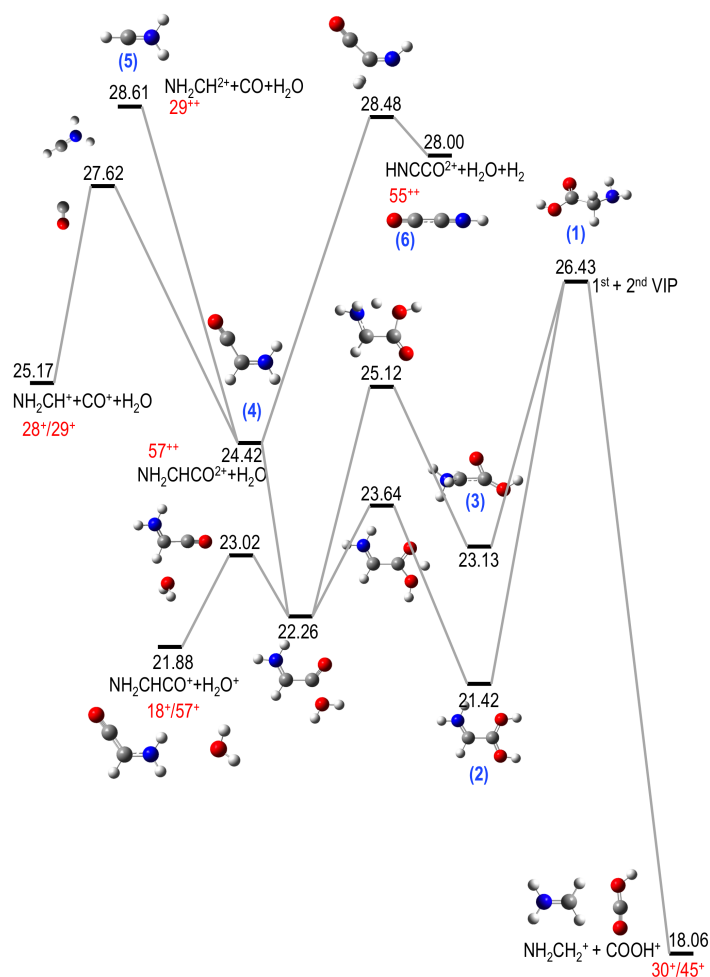


FIGURE 2.11: Voies de dissociation calculées pour le dication de glycine. Les énergies, données en eV par rapport au conformère le plus stable du neutre, ont été obtenues avec le niveau de théorie DFT-B3LYP/6-311++G(d,p).

un transfert d'hydrogène permet d'obtenir la forme énol du dication de glycine et son isomère $\text{NH}_3\text{CHCOOH}^{2+}$, respectivement. Il y a donc une compétition entre la répulsion coulombienne et l'isomérisation.

À partir de ces résultats, la surface d'énergie potentielle du dication a été explorée de manière intensive afin de trouver les chemins représentés sur la figure 2.11. Le dication de glycine est instable, d'un côté la fission va conduire à l'émission de deux fragments chargés par rupture de la liaison $\text{C}-\text{C}_\alpha$, de l'autre l'isomérisation conduit à la forme énol. Il est aussi apparu à partir de cette étude que les fragments doublement chargés observés pour $m/q = 14,5$, $m/q = 27,5$ et $m/q = 28,5$ proviennent de la fragmentation de la forme énol formée par le réarrangement moléculaire.

Afin de valider expérimentalement le mécanisme proposé par l'étude théorique, il est

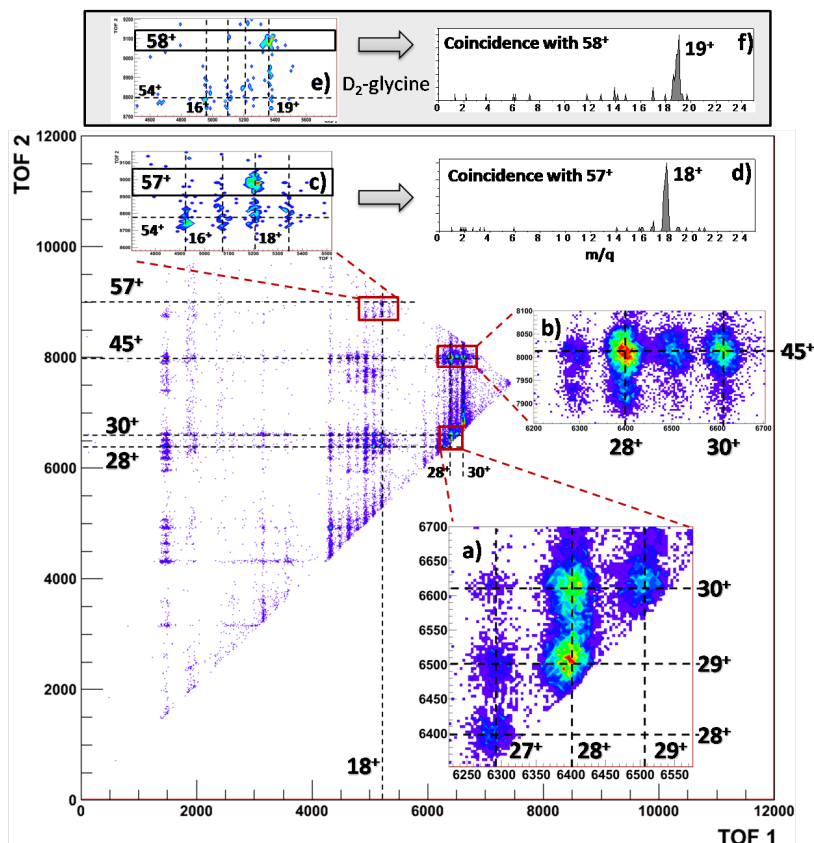


FIGURE 2.12: Carte de coïncidence des deux fragments émis lors de la dissociation de l'ion gly^{2+} produits lors de la collision avec un ion Xe^{25+} d'énergie 387,5 keV. L'encart c) est un zoom sur la région correspondant à la coïncidence entre l'ion NH_2CHCO^+ et l'ion H_2O^+ , l'encart d) représente les ions obtenus en coïncidence avec l'ion NH_2CHCO^+ . Les encarts e) et f) correspondent respectivement aux encarts c) et d) pour les collisions avec une molécule de glycine deutérée au niveau du carbone C_α .

intéressant de trouver une preuve du transfert d'hydrogène en plus de l'observation des dications moléculaires. En étudiant la figure 2.11, nous remarquons que les dications moléculaires peuvent aussi subir une fission pour donner deux fragments simplement chargés en corrélation, malheureusement les coïncidences associés correspondent aussi à des corrélations possibles par la voie de l'explosion coulombienne. Même l'utilisation de molécules avec des isotopes « lourds » des atomes ne permet pas de distinguer les deux voies. Toutefois, nous pouvons noter que la forme énol du dication peut aussi fissionner au lieu d'évaporer une molécule neutre pour former les dications observés. Nous devons alors observer une corrélation entre l'ion NH_2CHCO^+ et l'ion H_2O^+ , c'est à dire l'îlot de coïncidence $18^+/57^+$, ce que nous voyons clairement à la figure 2.12. Afin de s'assurer du mécanisme, nous avons répété l'expérience avec une molécule de

glycine deutérée au niveau du carbone C_α ($\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOH}$, $m = 77$ u.m.a.). Nous observons alors bien une coïncidence $19^+/58^+$, c'est-à-dire une corrélation entre l'ion NH_2CDCO^+ et l'ion HDO^+ .

L'étude théorique obtenue avec 1700 trajectoires prédit un rapport de branchement de quelques pourcent pour le processus d'isomérisation vers la forme énol à partir du dication de glycine. La proportion augmente légèrement avec l'énergie interne du système mais il faut alors considérer que des fragmentations supplémentaires deviennent aussi probables. D'un point de vue expérimental, il est difficile d'obtenir une estimation du rapport de branchement parce que les observables expérimentales peuvent correspondre aussi bien à l'explosion coulombienne qu'au transfert intramoléculaire (coïncidence $28^+/29^+$ par exemple) mais aussi qu'il est difficile de déterminer précisément l'efficacité de détection pour les différents ions en fonction de la multiplicité et de l'énergie cinétique. Il est toutefois possible d'estimer que le transfert d'hydrogène représente quelques pourcent pour les expériences.

2.4 Conclusion

En conclusion, l'interaction des ions lents avec les systèmes complexes est dominée par le processus de capture électronique conduisant à l'ionisation de la cible. Le dépôt d'énergie dans le système dépend du projectile incident, en particulier de son état de charge qui va définir la distance de capture. Ainsi il est possible de produire des (multi)cations moléculaires « froids » lors de collisions avec des ions multichargés [40].

Nous avons aussi vu que la dynamique de fragmentation change suivant le degré d'ionisation du système et l'énergie déposée. Ainsi, dans le cas de la fragmentation de l'anthracène, nous observons le passage d'une fragmentation statistique liée à la « température » du système dans le cas des collisions proches avec les ions He^+ à une fragmentation gouvernée par la charge dans le cas des collisions distantes avec un ion multichargé [41]. Les ions multichargés constituent donc une sonde intéressante des propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires complexes qui peuvent permettre d'étudier la compétition entre les différents mécanismes de relaxation en fonction de l'énergie et de la charge du système.

Toutefois, en raison de la complexité des systèmes étudiés, un couplage expérience-théorie est nécessaire pour comprendre le plus finement possible l'interaction. Ainsi grâce à la forte collaboration avec le groupe de l'Université Autonome de Madrid, nous avons pu mettre en évidence l'importance des liaisons intramoléculaires dans les processus de fragmentation comme illustré par la dissociation du cation de la molécule

d'acide γ -aminobutyrique (GABA) [26]. Plus récemment, nous avons pu observer une compétition entre la répulsion coulombienne et le réarrangement moléculaire au sein du dication de la molécule de glycine. De manière surprenante, l'isomérisation menant à la forme énol du dication est suivie d'une émission de fragments neutres conduisant à la formation de dications de taille plus petite.

En perspective, nous pouvons obtenir plus d'information sur les fragments en mesurant précisément leur vecteur vitesse grâce à une détection sensible en temps et en position. Il est alors possible de comparer plus finement l'expérience aux modèles théoriques en mesurant par exemple la distribution en énergie cinétique des fragments. En septembre 2013, l'acquisition d'un détecteur à anode à retard pouvant être polarisé à -10 kV a été faite auprès de la société Roentdek avec une livraison prévue pour la fin de l'année 2013, ce sera le premier exemplaire commercial de ce modèle. Ce détecteur permettra de maintenir une efficacité de détection élevée sur des gros systèmes qui est le point fort du détecteur actuel du dispositif tout en ajoutant la détermination de leur vecteur vitesse. En mesurant les coïncidences fragment/fragment nous pourrons avoir accès à des informations énergétiques mais aussi structurales grâce à la méthode des corrélations vectorielles.

3 Effet de l'environnement sur la fragmentation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les ions lents constituent une sonde intéressante des systèmes moléculaires complexes. En étudiant la fragmentation des molécules nous pouvons revenir à certaines propriétés. Ces études peuvent être étendues aux agrégats de molécules qui sont des espèces complexes faiblement liées, c'est à dire que les unités qui les forment ne sont pas liées entre elles par une liaison chimique covalente. C'est l'interaction électrostatique entre les distributions de charges qui est à l'origine de la cohésion de ces agrégats, la longueur caractéristique des liaisons non-covalente est de quelques Å. D'un point de vue fondamental, il est intéressant d'étudier comment l'énergie et la charge déposées lors d'une excitation sont redistribuées au sein d'un agrégat lié de façon non covalente.

Au delà de l'intérêt fondamental, ces études peuvent présenter un intérêt pluridisciplinaire. Par exemple, les agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont proposés comme étant une partie des très petits grains observés dans le milieu interstellaire [42]. Nos études sur la stabilité de ces agrégats donnent accès à des informations utiles pour modéliser leur cycle de vie dans le milieu interstellaire.

Un autre exemple concerne les agrégats de molécules d'intérêt biologique. L'endommagement des radiations dans les tissus biologiques commencent par l'étape primaire à l'échelle de temps de la femtoseconde. Lors de cette étape, l'ionisation conduit à la fragmentation des molécules présentes dans le milieu et surtout à la formation d'espèces secondaires (électrons, ions, radicaux) qui peuvent à leur tour induire des dommages. Une meilleure compréhension de cette étape passe par l'étude fine au niveau moléculaire de l'ionisation et de la fragmentation. Toutefois cette approche souffre des défauts de ses qualités. Les propriétés intrinsèques du système isolé peuvent être observées précisément mais ces études ne considèrent pas l'effet de l'environnement sur les processus mis en jeu. Pour simuler un environnement chimique simple, nous pouvons considérer, dans un premier temps, un agrégat de molécules [7]. Puis, nous pouvons croître en complexité en étudiant un agrégat mixte constitué par la molécule d'intérêt et des molécules de solvant, typiquement de l'eau si nous considérons le milieu cellulaire [43,44].

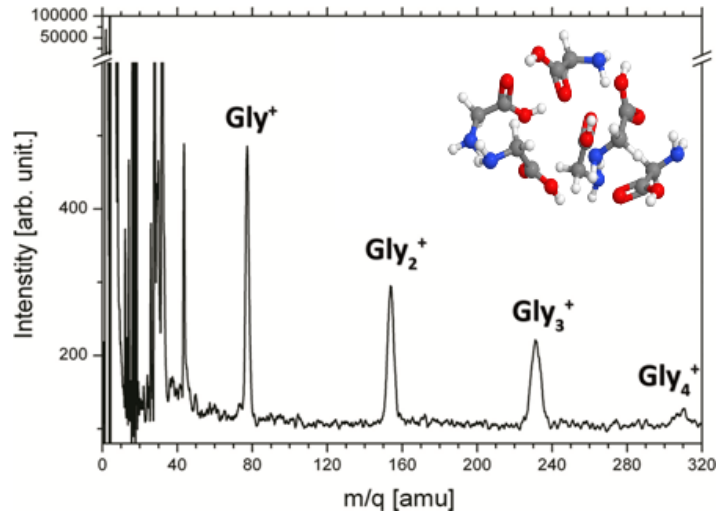


FIGURE 3.1: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction entre un ion Xe^{20+} d'énergie 300 keV et des agrégats neutres de glycine deutérée $[\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOH}]_k$. Une structure calculée pour l'hexamère de glycine est représentée.

Dans ce chapitre sont présentés quelques résultats sélectionnés sur les effets de l'environnement au sein d'agrégats présentant des liaisons hydrogène, les agrégats d'acides aminés [45], puis nous discutons le rôle d'une nanosolvation en considérant des agrégats mixtes adénine/eau [46], enfin le cas d'agrégats de type van der Waals est présenté avec des agrégats de HAP [41, 47].

3.1 Agrégats à liaisons hydrogène : le cas des agrégats d'acides aminés

Considérons le cas des agrégats de glycine, ils présentent un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules avec une énergie de liaison typique de l'ordre de quelques centaines de meV. Nous avons étudié l'interaction entre des ions multichargés Xe^{20+} et des agrégats de glycine deutérée ($\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOH}$, $m = 77$ u.m.a.). Le spectre de masse obtenu est présenté à la figure 3.1. Nous observons des agrégats jusqu'à une taille 4. Les pics associés aux agrégats sont larges, ce qui est caractéristique de fragments. Les agrégats que nous observons dans le spectre de masse sont des fragments de plus grands agrégats qui :

- soit ont explosé en petits agrégats sous l'effet de la répulsion coulombienne, le projectile étant fortement chargé dans ces expériences ;
- soit ont évaporé plusieurs unités de l'agrégat afin de dissiper l'excès d'énergie

3.1 Agrégats à liaisons hydrogène : le cas des agrégats d'acides aminés

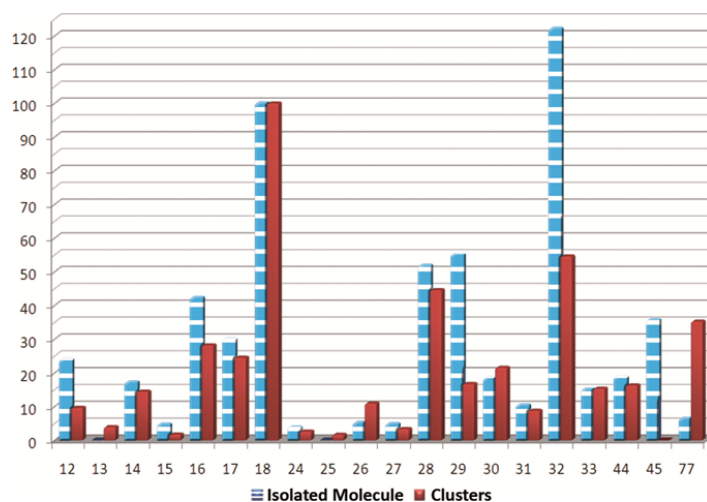


FIGURE 3.2: Intensités relatives des produits de l'interaction d'un ion Xe^{20+} d'énergie 300 keV avec la glycine deutérée ($\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOH}$, $m = 77$ u.m.a.) isolée (en bleu) ou en agrégat (en rouge).

suivant la collision.

Afin de discuter de l'effet de l'environnement, nous nous sommes particulièrement intéressés à la dissociation moléculaire en comparant le spectre de fragmentation de la molécule isolée et celui obtenu pour une molécule au sein d'un agrégat. L'intensité relative des pics dans les deux cas est représentée à la figure 3.2. Nous pouvons noter plusieurs résultats dans le cas des agrégats :

- un signal important du cation de glycine $\text{NH}_2\text{CD}_2\text{COOH}^+$ ($m/q = 77$) ;
- un abaissement important de l'intensité relative du fragment principal, l'ion NH_2CD_2^+ ($m/q = 32$) ;
- et la disparition du fragment COOH^+ ($m/q = 45$).

Lors de l'interaction d'un ion multichargé avec un agrégat de molécules, ce dernier va agir comme un « tampon » permettant la redistribution de l'énergie sur l'ensemble de l'agrégat. Ainsi, la rupture des faibles liaisons intermoléculaires de type hydrogène va permettre d'évaporer des molécules et de dissiper l'énergie conduisant à une molécule plus froide. Ceci explique le fait que le cation est un des produits principaux de l'interaction dans le cas des agrégats.

Le cation de glycine étant plus stable grâce à la dissipation d'énergie par évaporation, automatiquement l'intensité relative de la principale voie de fragmentation va diminuer. Dans le cas de la glycine, nous avons vu au chapitre précédent que le fragment principal est obtenu par la rupture de la liaison $\text{C}-\text{C}_\alpha$ avec la charge localisée sur le groupe amine, c'est à dire l'ion NH_2CD_2^+ .

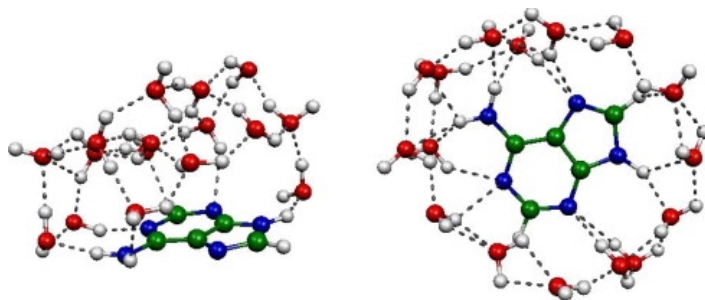


FIGURE 3.3: Structures moléculaires calculées au niveau de théorie PM6 pour le complexe adenine – $(\text{H}_2\text{O})_{16}$, figure adaptée de [48].

Enfin, nous avons aussi vu au chapitre précédent que, pour dans le cas des acides aminés, la première charge est localisée sur le groupe amine et la suivante sur le groupe carboxyle, ce qui se traduit par la formation de l'ion COOH^+ pour la molécule de glycine. La disparition de cet ion dans le spectre de fragmentation obtenu avec les agrégats indique que cette voie de dissociation est quenchée. Il apparaît donc qu'une seconde charge n'est jamais présente sur une même molécule. En plus de la redistribution de l'énergie sur l'ensemble de l'agrégat, il y a aussi redistribution de la charge entre les unités qui le constituent.

Le même effet protecteur de l'environnement a été observé lors de notre étude sur la collision d'ions Xe^{20+} avec des agrégats de valine, un acide aminé plus grand que la glycine [45]. Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'équipe de Thomas Schlathöler et de Ronnie Hoekstra du KVI (*Kernfysisch Versneller Instituut*) de l'université de Groningue aux Pays-Bas.

3.2 Effet de l'hydratation : le cas des agrégats mixtes adenine/eau

Nous pouvons augmenter la complexité du réseau de liaisons intermoléculaires en considérant un agrégat mixte, c'est-à-dire constitué par des molécules de différentes espèces. Nous avons ainsi étudié dans le cadre de la thèse de Michael Capron des agrégats mixtes composés par des molécules d'adénine, une base nucléique, et des molécules d'eau. Deux structures calculées de l'agrégat formé par une molécule d'adénine et seize molécules d'eau sont données à la figure 3.3 [48].

Pour produire en phase gazeuse ces agrégats, la ligne d'injection du gaz tampon de la source d'agrégation gazeuse a été légèrement modifiée pour y ajouter un ballon d'eau isolé par une vanne. Sous vide primaire, en chauffant légèrement le ballon à environ

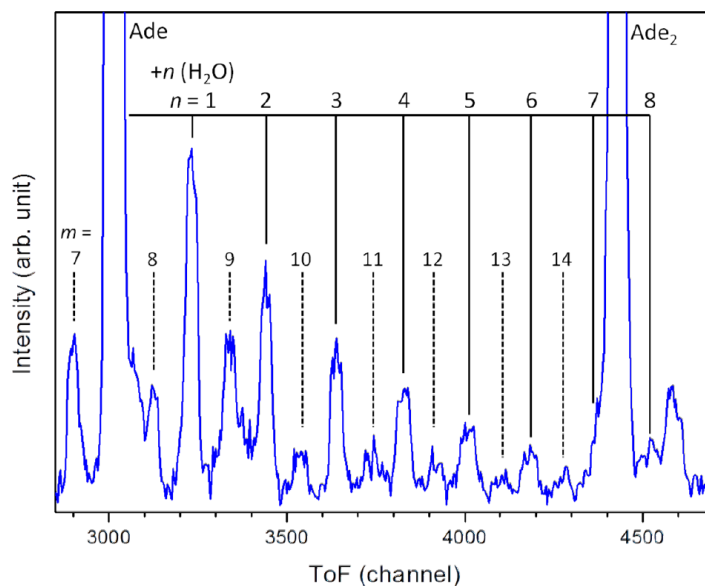


FIGURE 3.4: Zoom sur la région comprise entre le monomère et le dimère d'adénine du spectre de masse obtenu après l'interaction à 37,2 keV d'ions O^{3+} avec des agrégats mixtes $Ade_n(H_2O)_w$. Des agrégats d'eau purs $H^+(H_2O)_m$ présents dans le faisceau d'agrégats sont aussi observés.

30°C, nous pouvons obtenir une vapeur d'eau. Cette modification a été initialement motivée par l'étude des agrégats d'eau dans le cadre de la thèse de Rémi Maisonnay, dont certains résultats sont présentés à la section 4.1, et elle a été aussi utilisée pour produire des agrégats hydratés. La figure 3.4 montre la région entre le monomère et le dimère d'adénine d'un spectre de masse obtenu après l'interaction d'ions O^{3+} d'énergie 37,2 keV avec des agrégats hydratés d'adénine $Ade_n(H_2O)_w$. Nous observons que, après interaction, la molécule d'adénine peut attacher jusqu'à 8 molécules d'eau. Nous observons aussi les agrégats protonés d'eau $H^+(H_2O)_m$ qui sont aussi produits par la source d'agrégats. D'un point de vue expérimental, la source d'agrégats est d'abord mise en marche avec uniquement une vapeur d'eau puis le four contenant la poudre d'adénine est chauffé afin de produire un mélange de vapeur d'adénine et d'eau.

Afin d'appréhender l'effet de l'hydratation sur l'adénine, il faut d'abord considérer les agrégats purs d'adénine. Les études antérieures menées en collaboration par le groupe AMA et l'équipe du KVI ont montré que pour les agrégats de bases nucléiques, l'effet de l'environnement est double [7]. D'un côté, l'agrégat agit comme un « tampon » comme nous l'avons vu précédemment avec les agrégats d'acides aminés à la section 3.1 et l'intensité relative de la fragmentation est réduite. De l'autre, l'ouverture de nouvelles voies de fragmentation, typiques de la phase condensée, sont ouvertes.

La dissociation de la molécule isolée d'adénine se fait par la perte successive de

3 Effet de l'environnement sur la fragmentation

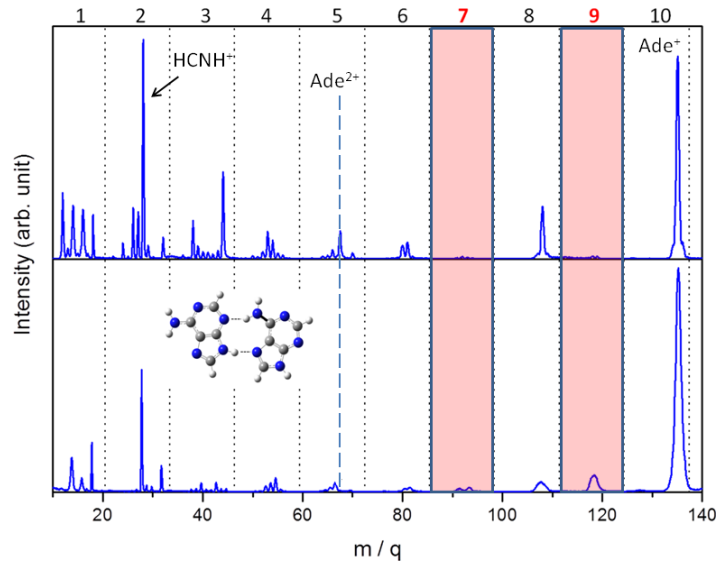


FIGURE 3.5: Comparaison du spectre de la dissociation moléculaire de l'adénine obtenu après l'interaction à 37,2 keV d'ions O^{3+} avec la molécule isolée (en haut) et avec des agrégats purs d'adénine (en bas).

fragments HCN [49, 50]. Nous observons ainsi des pics correspondant à des fragments formés par l atomes lourds (carbone ou azote dans le cas de l'adénine de formule $C_5H_5N_5$). En comparant les deux spectres de la figure 3.5 obtenus pour la molécule d'adénine isolée et en agrégats, nous observons que globalement l'intensité relative des fragments diminue d'un facteur cinq dans le cas des agrégats mais que les fragments contenant $l = 9$ et $l = 7$ atomes lourds sont plus intenses. Ces fragments correspondent respectivement à la perte d'un groupe NH_2 éventuellement suivie par une perte de HCN. L'augmentation du branchement vers ces voies de fragmentation se comprend si nous considérons la structure des agrégats d'adénine. L'encart de la figure 3.5 présente un exemple pour le dimère. Les liaisons hydrogène intermoléculaires de l'agrégat affaiblissent les liaisons covalentes intramoléculaires entre le cycle purinique de l'adénine et le groupe NH_2 impliqué dans la liaison hydrogène.

Nous pouvons maintenant considérer le cas des agrégats hydratés afin d'étudier le rôle de l'hydratation. Nous trouvons alors que l'intensité relative des fragments est encore diminuée d'un facteur deux par rapport au cas des agrégats purs. Les fragments contenant $l = 7$ et $l = 9$ atomes lourds sont toujours présents mais leur intensité relative est réduite de un tiers et de moitié respectivement. Nous pouvons donc conclure que l'hydratation :

- augmente l'effet protecteur ;
- change le réseau des liaisons non-covalentes entre les constituants de l'agrégat, protégeant partiellement les liaisons covalentes entre le cycle purinique et le groupe

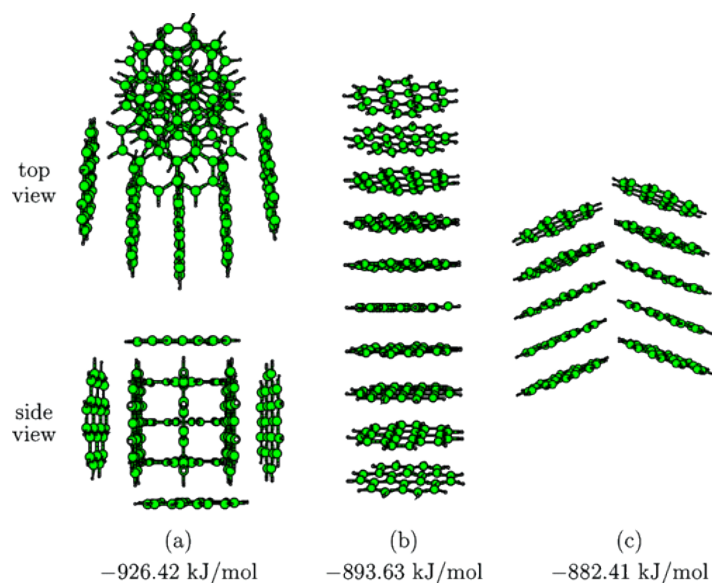


FIGURE 3.6: Structures les plus stables du décimère de coronène $[C_{24}H_{12}]_{10}$ calculées par l'équipe de Mathias Rapacioli [51].

amine NH_2 impliqué dans les liaisons intermoléculaires.

3.3 Agrégats de van der Waals : le cas des agrégats de HAP

Dans les agrégats de van der Waals, l'interaction dipôle-dipôle entre les constituants du système est à l'origine des liaisons non-covalentes. Les agrégats d'atomes de gaz rares, les agrégats de fullerène sont des exemples d'agrégats de van der Waals. Ici, nous nous intéressons aux agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les études théoriques montrent qu'ils sont constitués par des piles de molécules [51]. Les structures les plus stables calculées pour le décimère de coronène sont représentées à la figure 3.6. Nous allons ici nous concentrer sur les résultats obtenus sur les agrégats d'anthracène $[C_{14}H_{10}]_k$ [41]. Nous pouvons ainsi les comparer avec ceux sur la molécule isolée et présentés dans la section 2.1. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le groupe de Henrik Cederquist de l'université de Stockholm en Suède.

Un spectre de masse des produits de l'interaction entre les ions He^+ et une distribution d'agrégats neutres d'anthracène est présenté à la figure 3.7. Nous observons ici des agrégats simplement chargés jusqu'à une taille $n = 11$. La distribution des agrégats décroît de manière exponentielle avec la taille des agrégats. Nous pouvons aussi déterminer la taille d'apparition des agrégats doublement chargés à $m_{app} = 15$.

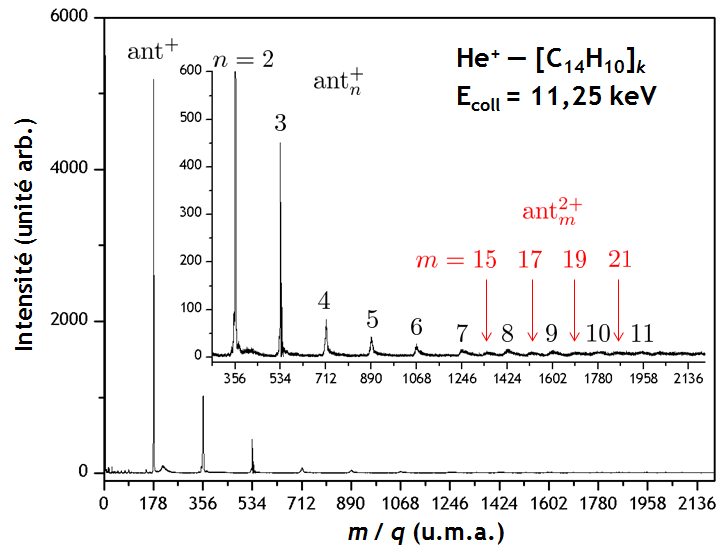


FIGURE 3.7: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction à 11,25 keV entre des ions He^+ et des agrégats neutres d'anthracène $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]_k$.

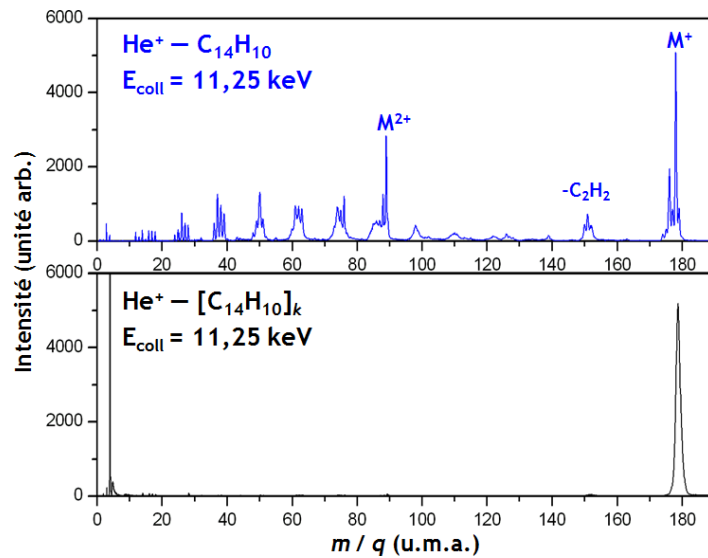


FIGURE 3.8: Comparaison du spectre de la dissociation moléculaire de l'anthracène obtenu après l'interaction à 11,25 keV d'ions He^+ avec la molécule isolée (en haut) et avec des agrégats (en bas).

3.3 Agrégats de van der Waals : le cas des agrégats de HAP

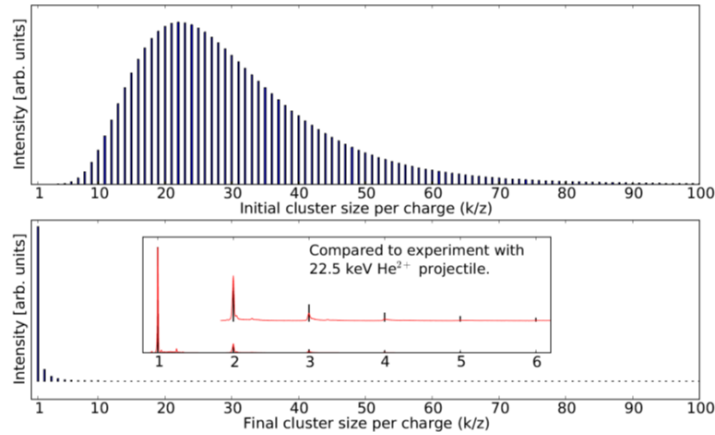


FIGURE 3.9: Application du modèle évaporatif pour simuler le spectre de masse expérimental obtenu après l'interaction d'ions He^{2+} avec une distribution d'agrégat d'anthracène. La distribution initiale considérée dans le modèle est représentée en haut.

Pour commencer à étudier l'effet de l'environnement, nous allons nous concentrer sur la dissociation moléculaire à la manière de ce que nous avons précédemment pour les agrégats de glycine et les agrégats d'adénine. La figure 3.8 permet de comparer le spectre de fragmentation de l'anthracène lors de l'interaction avec des ions He^+ avec la molécule isolée ou au sein d'un agrégat. L'effet protecteur est clairement observé avec une quasi-disparition de la fragmentation de la molécule dans le cas des agrégats, la proportion de fragments passe de 63% à 6%. Nous avons donc une molécule très stable ayant dissipée efficacement l'énergie d'excitation par les évaporations successives des molécules de l'agrégat.

Durant sa thèse à l'université de Stockholm, Henrik Johansson a appliqué le modèle de la chaîne évaporative afin de rationaliser la distribution observée des agrégats de HAP [47]. Il a d'abord estimé l'énergie déposée dans un agrégat lors de la collision en considérant la perte d'énergie du projectile. Le dépôt d'énergie par le pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire a été calculé pour des trajectoires aléatoires. Il a obtenu une énergie de l'ordre de 40 eV pour un ion He^{2+} avec une molécule d'anthracène. La figure 3.9 montre le résultat obtenu pour la modélisation de l'évaporation suivant la collision d'un ion He^{2+} avec une distribution d'agrégats d'anthracène. La distribution expérimentale des agrégats cationiques est retrouvée en considérant une distribution de type log-normale avec un maximum pour les agrégats formés par vingt-deux molécules. En appliquant ce modèle, nous pouvons attribuer cette longue chaîne évaporative au fait que l'énergie interne de l'agrégat se trouve principalement (à plus de 90%) dans les degrés de liberté des molécules le constituant. Ainsi une seule évaporation ne permet

3 Effet de l'environnement sur la fragmentation

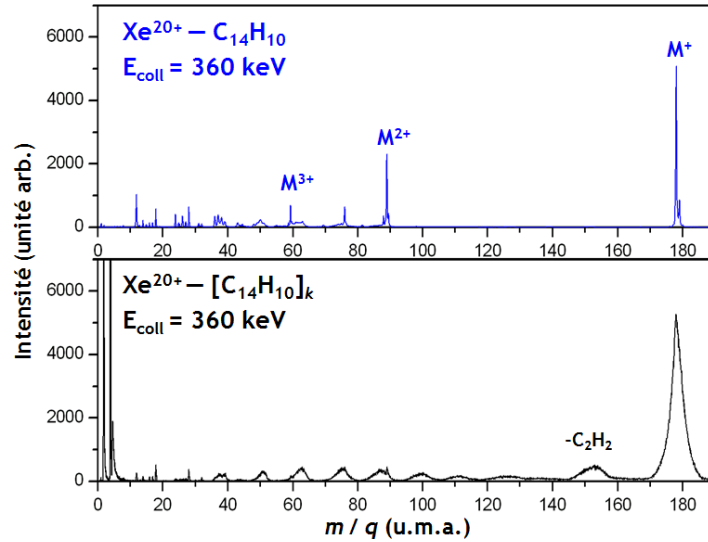


FIGURE 3.10: Comparaison du spectre de la dissociation moléculaire de l’anthracène obtenu après l’interaction à 360 keV d’ions Xe²⁰⁺ avec la molécule isolée (en haut) et avec des agrégats (en bas).

pas de dissiper beaucoup d’énergie et l’agrégat reste chaud et il faudra répéter cette opération un grand nombre de fois de telle sorte que l’agrégat évapore quasiment toutes les unités le constituant.

De manière surprenante, dans le cas de collisions d’ions Xe²⁰⁺ avec les mêmes agrégats, si nous considérons la comparaison de la dissociation moléculaire, présentée à la figure 3.10, nous observons toujours une fragmentation de la molécule d’anthracène, la proportion des fragments diminue à peine passant de 39% à 36%. Plus étonnant, le profil du spectre de fragmentation est totalement différent de celui de la molécule isolée. Nous n’observons plus de molécules multichargées, M^{q+}, indiquant que la charge est redistribuée sur l’ensemble de l’agrégat. Surtout, la distribution des fragments C_nH_x⁺ est en forme de cloche et nous observons la perte d’acétylène (-C₂H₂). Nous avons vu à la section 2.1 qu’une distribution des fragments en forme de cloche et la perte d’acétylène indiquent que le système se dissocie sous l’effet d’un excès d’énergie interne. Lors de l’interaction des ions Xe²⁰⁺ avec la molécule isolée ceci n’est pas observé et nous l’avons compris par le fait que le système est relativement « froid » grâce à une capture électronique à grande distance. Au contraire, la distribution de fragments observée dans le cas des agrégats indique que la molécule est plus chaude. Nous pouvons essayer d’expliquer ce chauffage par le scénario suivant. Après la collision avec un ion multichargé, l’agrégat peut se retrouver multiionisé, il va donc se fragmenter sous l’effet de la répulsion coulombienne en plus petits agrégats (voire sous forme de monomères). Nous observons d’ailleurs que la largeur du pic associé au monomère est

importante indiquant qu'il possède une grande énergie cinétique, ce qui est typique d'une « explosion » coulombienne. Comme il a été observé lors de la fragmentation d'agrégats de fullerène multichargés qu'une partie de l'énergie de répulsion peut être transférée vers l'énergie interne des molécules [52], nous pouvons considérer qu'un processus similaire peut être à l'origine de l'observation de molécules d'anthracène chaudes après la fragmentation d'agrégats.

3.4 Conclusion

En conclusion, les études des agrégats non covalents de molécules ont montré que l'effet de l'environnement sur la fragmentation peut prendre plusieurs formes. D'un côté, la redistribution de l'énergie sur l'ensemble de l'agrégat conduit à une fragmentation réduite de la molécule située au bout de la chaîne évaporative. Ainsi dans le cas de molécule relativement robustes comme l'anthracène, la fragmentation peut quasiment disparaître comme nous l'avons vu dans le cas des collisions avec les ions He^+ . L'agrégat sert aussi de « tampon » pour la charge, ainsi nous n'observons pas de molécule multichargée d'anthracène en raison de la redistribution de la charge au sein de l'agrégat mais ceci s'exprime aussi par la fermeture de certaines voies de dissociation typiques du dication moléculaire comme, par exemple, celle menant à l'émission de l'ion COOH^+ dans le cas des acides aminés.

D'un autre côté, il a été observé que les liaisons hydrogène intermoléculaires des agrégats de bases nucléiques peuvent conduire à l'affaiblissement de liaisons covalentes intramoléculaires et à l'ouverture de nouvelles voies de dissociation. De plus, lors de la dissociation d'agrégats multichargés, une partie de l'énergie de répulsion peut être transférée en énergie interne de la molécule amenant à la production d'une molécule plus chaude comme nous l'avons observé dans le cas des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.

En perspective, une application des études de l'effet de l'environnement sur la fragmentation concerne la compréhension au niveau moléculaire des processus mis en œuvre lors de l'endommagement par irradiation. En particulier, il est intéressant de considérer la balance entre les effets dits directs, c'est-à-dire dus à l'excitation/ionisation lors du passage de rayonnement, et ceux dit indirects, c'est-à-dire dus aux espèces secondaires créées (électrons lents, radicaux ...). Dans ce but, un nouveau dispositif a été développé, grâce à un financement de l'Agence Nationale de la Recherche et du Conseil Régional de Basse-Normandie. PIBALE, pour Plateforme d'Irradiation de Biomolécules et Agrégats Libres et Environnés, repose sur la production d'espèces solvatées

3 Effet de l'environnement sur la fragmentation

grâce à l'utilisation d'une source à électronébulisation (ou source *electrospray*). Le tri en taille de l'agrégat permettra d'avoir un bilan précis de l'interaction, y compris les particules neutres émises par évaporation, mais la densité de la cible est alors fortement réduite. Afin de l'augmenter, les agrégats sont donc piégés pour produire un paquet plus dense qui interagira avec le faisceau d'ions. Le montage des derniers éléments est prévu pour la fin de l'année 2013.

Aussi motivés par l'aspect de l'endommagement par irradiation, nous avons commencé à étudier l'impact d'un radiosensibilisant au sein d'un agrégat. La première étape consiste à étudier des molécules halogénées comme les halo-uraciles utilisés en radiothérapie. Nous avons ainsi monté une collaboration dans le cadre du programme Hubert Curien avec l'équipe de Paola Bolognesi et Lorenzo Avaldi du Conseil National de la Recherche italien à Rome. Une première campagne d'expériences a eu lieu au printemps 2013 à Caen pour étudier des agrégats hydratés d'halo-uraciles et une autre est à venir au début de l'année 2014. L'étape suivante consiste à insérer une nanoparticule métallique (or, platine, gadolinium) [53] au sein d'un agrégat contenant une molécule hydratée. Ce projet bénéficie du soutien de l'Institut National du Cancer et du Conseil Régional de Basse-Normandie qui finance le séjour post-doctoral de Violaine Vizcaino. Une thèse est aussi financée dans le cadre du réseau européen ITN (*Initial Training Network*) ARGENT avec un début prévue à l'automne 2014.

Enfin, il est intéressant d'étudier des agrégats pour lesquels un constituant peut concentrer l'excitation initiale et d'étudier les couplages avec les autres constituants de l'agrégat. Le projet FRAXION (*FRAGMENTATION dynamics of metal aromatic complexes : a coupled approach using X-ray- and multiply charged ION-induced ionisation*) vise à cartographier les différents processus de désexcitation de complexes métallo-aromatiques grâce à la mesure avec la méthode des corrélations vectorielles des fragments suivant l'excitation. À cette fin, différentes sources d'excitation/ionisation seront utilisées, c'est-à-dire les ions lents pour exciter les électrons de valence, les rayons X et les ions rapides pour exciter les électrons de cœur. Avec le rayonnement synchrotron, il sera possible d'exciter de manière sélective les atomes métalliques du complexe et d'étudier les processus de transfert de charge et d'énergie au sein du complexe. Ce projet repose sur les complémentarités entre les savoir-faire de l'équipe AMA du CIMAP, de l'équipe de Marc Simon au LCPMR et de celle de Dominique Vernhet à l'INSP. Il a été classé sur la liste complémentaire de l'appel « Blanc » de l'Agence Nationale de la Recherche en 2013 et il vient d'être redéposé dans le cadre de l'appel du « Défi de tous les savoirs ».

4 Réactivité induite par collision avec des ions

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents que l'interaction des ions lents avec les systèmes complexes est à l'origine d'un dépôt de charge et d'énergie redistribuées ensuite au sein du système. Un résultat est la fragmentation du système, les voies de dissociation ouvertes dépendant de l'état de charge ou de l'énergie interne du système après la collision. Ce dépôt d'énergie peut aussi permettre de déclencher des réactions chimiques au sein des agrégats. Dans ce chapitre, nous présentons des résultats montrant que l'interaction des ions avec des agrégats de molécules peut conduire à une réactivité. Certains des travaux présentés ouvrent des perspectives intéressantes sur la complexification moléculaire dans le milieu interstellaire.

4.1 Protonation dans des agrégats d'eau purs et mixtes

Dans le cadre de sa thèse, Rémi Maisonnay a étudié l'interaction des ions lents et rapides avec des agrégats d'eau neutres [10]. Ces espèces sont un prototype des agrégats à liaison hydrogène avec un réseau de liaisons non-covalentes entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène des molécules d'eau. La figure 4.1 présente quelques

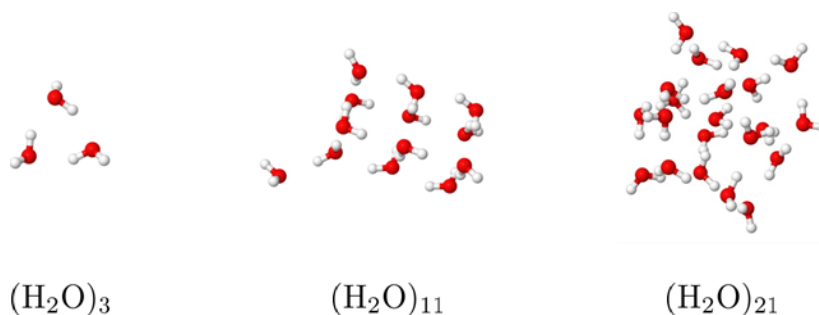


FIGURE 4.1: Structures d'agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n$ pour les tailles $n = 3, 11$ et 21 calculées par le groupe de David Wales [54]. Les structures pour différentes tailles d'agrégats sont disponibles sur le site <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>

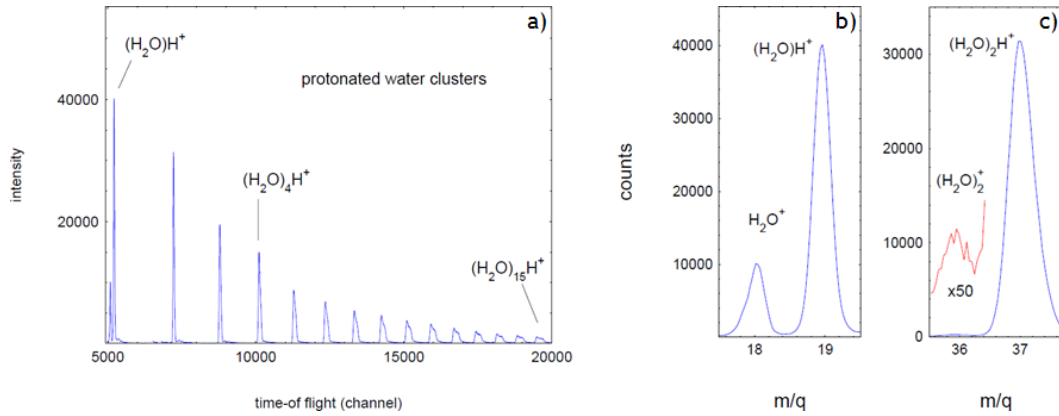
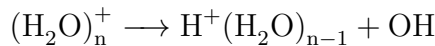


FIGURE 4.2: a) Spectre de temps de vol des produits cationiques de l'interaction d'un ion Xe^{20+} avec une distribution d'agrégats d'eau neutres $(\text{H}_2\text{O})_k$ à une énergie de 300 keV. b) et c) Zoom sur le spectre de masse pour les monomères et les dimères, respectivement.

structures d'agrégats neutres $(\text{H}_2\text{O})_n$ calculées par le groupe de David Wales [54].

Après ionisation de ces agrégats par différentes sources (électrons, photons, ions), la formation d'espèces protonées $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est observée, par exemple [8, 55, 56]. Uniquement les dimères peuvent être produits aussi sous forme radicalaire. Ce comportement s'explique par le fait que le processus d'ionisation s'accompagne par différence de géométrie entre le neutre et le cation telle que ce dernier se retrouve excité vibrationnellement, cette excitation est suffisante pour que l'agrégat dissocie même à 0K [57]. Cette dissociation s'accompagne d'un transfert de proton dont le caractère prompt a été mis en évidence par les études théoriques [8, 57, 58].



En fonction de l'énergie interne de l'agrégat protoné ainsi produit, il pourra évaporer une ou plusieurs molécule d'eau afin de se stabiliser. Ce mécanisme a été confirmé expérimentalement par des études de l'ionisation d'agrégats mixtes $(\text{Ar})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ [59] pour lesquels l'émission des atomes d'argon faiblement liés permet de dissiper efficacement l'excès d'énergie protégeant les molécules d'eau. Il a été observé que la production d'agrégats radicalaires $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ dépend fortement de la pression d'argon dans la source d'agrégat et donc que l'agrégat radicalaire peut se stabiliser grâce au « tampon » constitué par les atomes d'Ar. Plus récemment, le mécanisme d'ionisation des agrégats mixtes a été étudié montrant que l'ionisation a lieu sur l'argon avant que la charge soit transférée vers l'agrégat d'eau [60].

La figure 4.2 présente le spectre de temps de vol des produits de la collision à

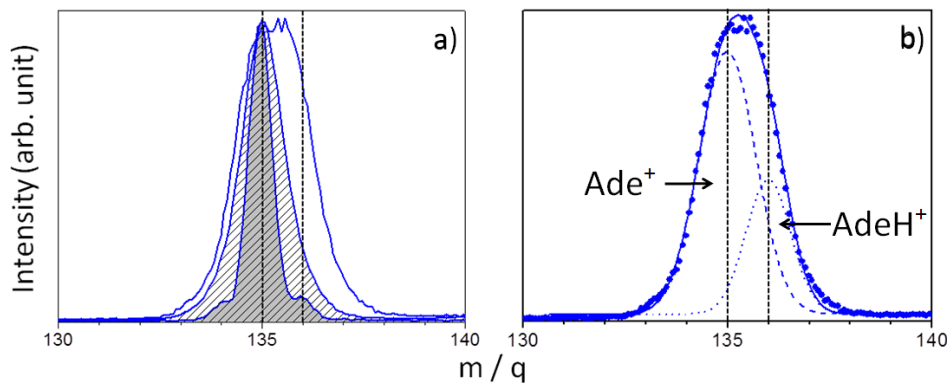
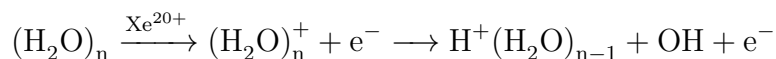


FIGURE 4.3: a) Comparaison de la forme du pic associé à la molécule d'adénine après l'interaction à 37,2 keV d'ions O^{3+} avec la molécule isolée (en gris), avec des agrégats purs d'adénine (zone hachurée) et avec des agrégats hydratés d'adénine. b) Ajustement par des fonctions de type gaussienne du pic de la molécule d'adénine après l'interaction avec les agrégats hydratés.

300 keV d'un ion Xe^{20+} avec une distribution d'agrégats d'eau neutres $(H_2O)_k$ [61]. Nous remarquons qu'il est dominé par le signal associé à la production d'agrégats protonés $H^+(H_2O)_n$, uniquement le monomère et le dimère présentent une contribution des agrégats radicalaires. Donc même si l'interaction avec un ion multichargé est dominée par les collisions à grande distance caractérisées par un faible dépôt d'énergie dans le système, comme nous l'avons vu à la section 2.1, l'énergie d'excitation des agrégats d'eau suivant l'ionisation par capture électronique est suffisante pour déclencher la dissociation d'une unité de l'agrégat et le transfert de proton associé :



Comme nous l'avons vu à la section 3.2, nous pouvons augmenter la complexité du réseau de liaisons hydrogène en produisant des agrégats mixtes comme ceux d'adénine hydratée, de cette manière nous pouvons étudier comment cela affecte le transfert de proton le long du réseau de liaisons non-covalentes. La figure 4.3 compare les pics associés à la molécule d'adénine obtenus après l'interaction d'un ion O^{3+} avec la molécule isolée, des agrégats purs d'adénine et des agrégats mixtes adénine/eau. Nous remarquons que le pic s'élargit en passant de la molécule isolée aux agrégats purs et plus encore, si nous considérons les agrégats hydratés. L'élargissement dans le cas des agrégats purs se comprend par le fait que les monomères observés sont en fin d'une chaîne évaporative et ils possèdent donc une énergie cinétique plus élevée que la molécule isolée qui est quasiment au repos après ionisation (voir la section 3.1). Pour les agrégats hydratés, l'élargissement est trop important pour être uniquement dû à l'évaporation

au sein d'un agrégat, de plus ce pic se retrouve légèrement décalé vers des masses plus élevées. En considérant deux contributions, le cation de l'adénine (Ade^+ à $m/q = 135$) et la molécule protonée d'adénine (AdeH^+ à $m/q = 136$), nous observons que le pic est bien représenté par un ajustement de deux fonctions de type gaussienne associées à chacune de ces composantes.

La protonation de la molécule d'adénine au sein d'un agrégat mixte adénine/eau peut s'expliquer par un transfert de proton de l'eau vers la base nucléique associé à une évaporation des molécules d'eau. Il faut noter que l'affinité protonique de l'adénine [62] est plus élevée que celle de l'eau [63] et le proton ira donc favorablement sur l'adénine. Toutefois, le potentiel d'ionisation de l'adénine étant plus faible que celui de l'eau [64, 65], l'adénine doit donc être favorablement ionisée, ce que nous retrouvons avec une contribution plus importante du cation. Une partie des captures électroniques peut se faire sur les molécules d'eau et l'ionisation de l'eau peut aussi s'expliquer par le fait que le potentiel d'ionisation des agrégats d'eau diminue lorsque l'agrégat est plus grand [65] et par un processus d'ionisation similaire à celui observé dans les agrégats mixtes d'argon et d'eau pour lesquels l'argon est d'abord ionisé alors que son potentiel d'ionisation est plus élevé [60].

4.2 Formation du fullerène C_{119}

Nous avons vu dans la section précédente que le transfert de charge lors des collisions ion-agrégats peut conduire à une réactivité avec un transfert de proton entre les constituants de l'agrégat. Nous considérons dans cette section la réactivité associée au transfert d'énergie lors de la collision. À cette fin, nous avons étudié des collisions avec des projectiles faiblement chargés, He^{2+} et Ar^{2+} , afin d'augmenter l'importance des collisions proches. Des agrégats de fullerène neutres étaient la cible utilisée [66, 67].

La figure 4.4 présente le spectre de masse des produits cationiques de l'interaction entre un ion He^{2+} et des agrégats de fullerène $[\text{C}_{60}]_k$ à une énergie de 22,5 keV. Nous observons dans le spectre inclusif, c'est-à-dire contenant l'ensemble des événements sans discrimination, la formation d'agrégats $[\text{C}_{60}]_n^{q+}$ simplement chargés et doublement chargés avec une taille d'apparition de ces derniers $n_{\text{app}} = 7$. Cette taille est supérieure à celle observée dans le cas de collisions avec des ions multichargés Xe^{30+} ($n_{\text{app}} = 5$ [6]) car les ions faiblement chargés doivent se rapprocher plus pour capturer deux électrons ce qui s'accompagne d'un dépôt d'énergie plus important. Si nous considérons les espèces arrivant en coïncidence avec les cations de fullerène C_{60}^+ , le signal associé aux agrégats plus grands que $n = 2$ est quasiment nul.

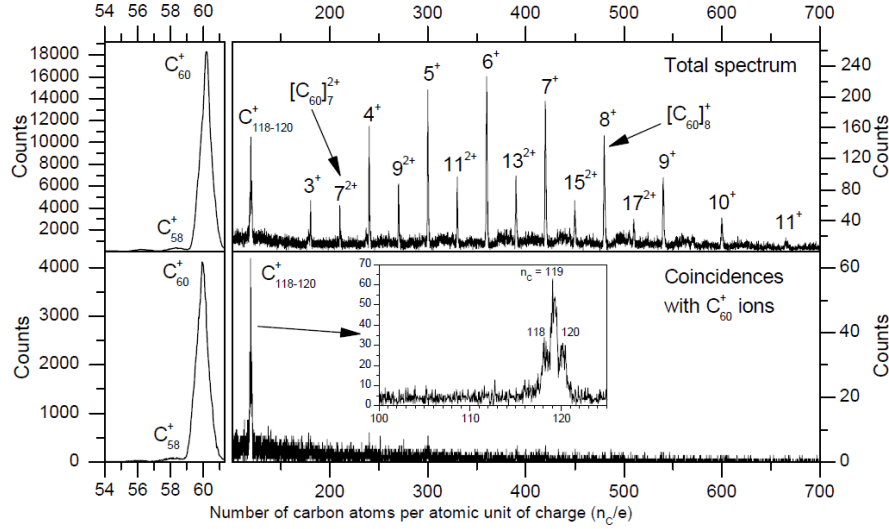


FIGURE 4.4: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction d'ions He^{2+} d'énergie 22,5 keV avec des agrégats de fullerène $[C_{60}]_k$. En haut, spectre inclusif, c'est-à-dire contenant tous les événements. En bas, spectre des événements en coïncidence avec un ion C_{60}^+ .

Il est intéressant de regarder plus attentivement la région du dimère. Nous remarquons un ensemble de trois pics associés aux ions C_{118}^+ , C_{119}^+ et C_{120}^+ dominé par l'espèce comportant un nombre impair de carbone. Ce résultat est surprenant car les fullerène avec un nombre impair de carbone sont moins stables que ceux avec un nombre pair. Nous pouvons donc exclure un processus d'évaporation d'un seul carbone à partir du dimère pour expliquer le pic à $n_C/e = 119$ mais nous pouvons considérer que la formation de cette espèce est liée à des collisions à très faible énergie au sein de l'agrégat (avant sa dissociation) entre un C_{60} et un ion C_{59}^+ extrêmement réactif. La formation de l'ion C_{59}^+ peut s'expliquer par des collisions frontales entre le projectile et un atome de carbone d'un fullerène de l'agrégat. Il a ainsi été observé la formation de l'ion C_{59}^+ lors des collisions entre des anions C_{60}^- et un cible d'hélium [68]. Ainsi, nous comprenons que l'ion C_{119}^+ est plutôt détecté en coïncidence avec des ions C_{60}^+ car des trajectoires pénétrantes sont nécessaires pour former l'ion C_{59}^+ et ces trajectoires s'accompagnant d'un dépôt d'énergie important menant à l'ionisation multiple de l'agrégat qui fragmente en émettant des ions C_{60}^+ .

Nos collègues de l'Université Autonome de Madrid (Yang Wang, Manuel Alcamí et Fernando Martín) ont réalisés des calculs de dynamique moléculaire en modélisant la production d'un ion C_{59}^+ au sein d'un agrégat $[C_{60}]_{13}$ et en étudiant sa réactivité avec les fullerène voisins. Les résultats sont présentés à la figure 4.5. Nous pouvons observer que l'ion C_{119}^+ est formé en quelques picosecondes et ceci pour des énergies cinétiques descendant jusqu'à un eV. De même, l'ion C_{58}^+ est aussi réactif en raison de la présence

4 Réactivité induite par collision avec des ions

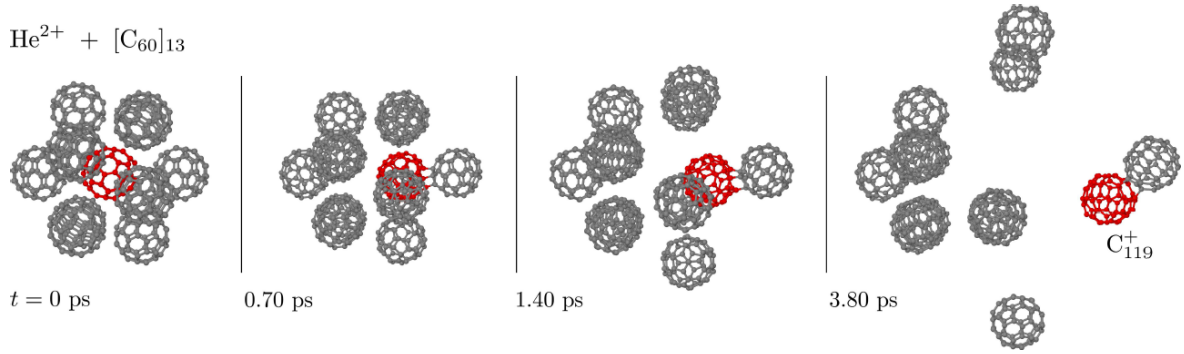


FIGURE 4.5: Clichés d’une dynamique moléculaire de la réaction d’un ion C₅₉⁺ (en rouge) produit au sein d’un agrégat [C₆₀]₁₃.

dans sa cage de deux pentagones adjacents. De nouveau, les calculs montrent qu’il peut réagir avec les fullerène voisins même à des énergies aussi basses que 1 eV.

À l’aide de simulations Monte Carlo des trajectoires des ions He²⁺ et de l’énergie déposée associée, nous avons estimé la section efficace d’éjection d’un atome de carbone à partir d’un agrégat [C₆₀]_n à respectivement $0,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ et $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ pour $n = 1, 13$ et 55 . En considérant la section efficace géométrique, la fraction des trajectoires pénétrantes menant à l’éjection varie entre 10% pour $n = 1$ et 22% pour $n = 55$.

La figure 4.6 permet de comparer la formation de l’ion C₁₁₉⁺ pour les collisions de différents ions avec des agrégats de fullerène. La formation du C₁₁₉⁺ est observée dans le cas des collisions avec les ions He²⁺ et Ar²⁺ mais pas pour les collisions avec les ions Xe²⁰⁺. De plus, la probabilité de former l’ion C₁₁₉⁺ est plus importante pour les ions He²⁺. Ces différences s’expliquent par le fait que la section efficace pour éjecter un atome de carbone diminue lorsque la masse du projectile augmente [68].

Nous pouvons aussi remarquer que les espèces créées sont plus nombreuses dans le cas des collisions avec les ions Ar²⁺ (les ions C₁₀₆⁺, C₁₀₈⁺, C₁₁₀⁺, C₁₁₂⁺, C₁₁₄⁺ et C₁₁₆⁺). Ceci s’explique par le fait que l’énergie transférée est plus grande avec des projectiles plus lourds, il y a donc une probabilité plus élevée de perdre plusieurs atomes de carbone (typiquement par évaporations successives de C₂ à partir de l’espèce C₁₁₈⁺).

En conclusion, nous voyons qu’un processus de fragmentation non-statistique, l’éjection d’un atome de carbone lors d’une collision frontale, permet de produire une espèce très réactive à l’origine de la formation de l’ion C₁₁₉⁺ observé expérimentalement. La barrière d’énergie de la réaction C₅₉⁺ + C₆₀ → C₁₁₉⁺ est alors d’environ un eV contre plusieurs dizaines pour la réaction C₆₀⁺ + C₆₀ → C₁₂₀⁺. La formation de fullerène peut s’expliquer par la croissance à partir de plus petits fullerène [69] ou par évaporation à partir de plus grands [70]. Dans les deux cas, la formation d’espèces avec un nombre

4.3 Formation de liaisons covalentes au sein d'agrégats d'acides aminés

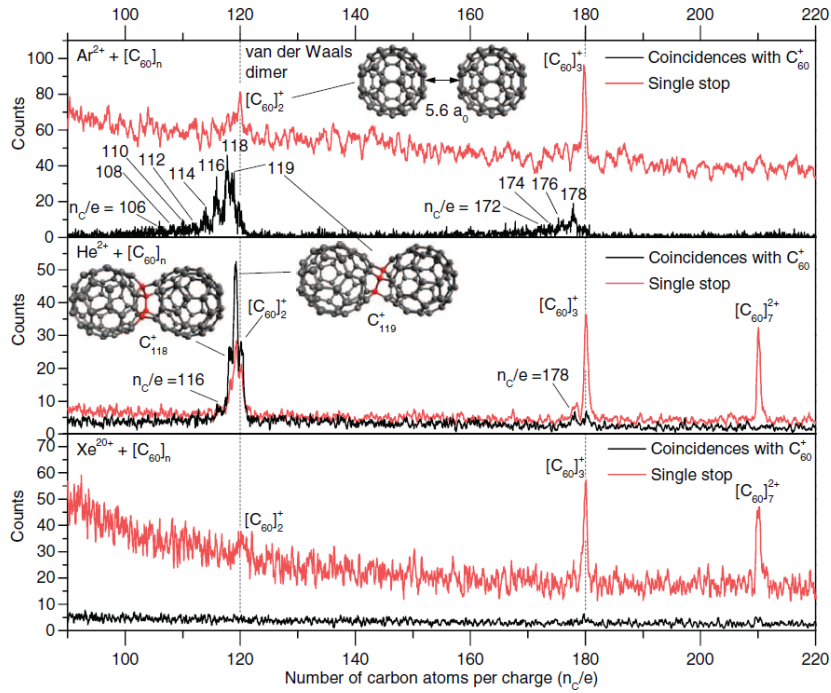


FIGURE 4.6: Spectre de masse des produits cationiques de l'interaction d'ions Ar^{2+} d'énergie 13keV, d'ions He^{2+} d'énergie 22,5 keV et d'ions Xe^{20+} d'énergie 300 keV avec des agrégats de fullerène $[\text{C}_{60}]_k$.

pair d'atomes de carbone est observée. Ici, nous observons une espèce avec un nombre impair C_{119}^+ qui est formée plus efficacement par rapport aux espèces avec un nombre pair (C_{118}^+ et C_{120}^+).

4.3 Formation de liaisons covalentes au sein d'agrégats d'acides aminés

Nous venons de voir qu'il est possible de former des espèces covalentes plus complexes lors de la collision entre un ion et des agrégats de fullerène. Ce comportement n'est pas spécifique à ces collisions et nous avons observé au sein d'agrégats d'acide aminé une complexification moléculaire plus riche encore.

Nous avons étudié l'interaction d'ions He^{2+} avec des agrégats de β -alanine, un acide aminé n'intervenant pas dans les protéines mais largement présent dans les météorites [71]. La figure 4.7 présente le spectre de masse des espèces cationiques produites ayant une masse supérieure à celle de la molécule. Nous observons les pics associés aux agrégats non-covalents de β -alanine mais aussi de nombreux autres pics. Ces pics se regroupent en série de n partant du n -mère et ils sont séparés par -18 unités de masse

4 Réactivité induite par collision avec des ions

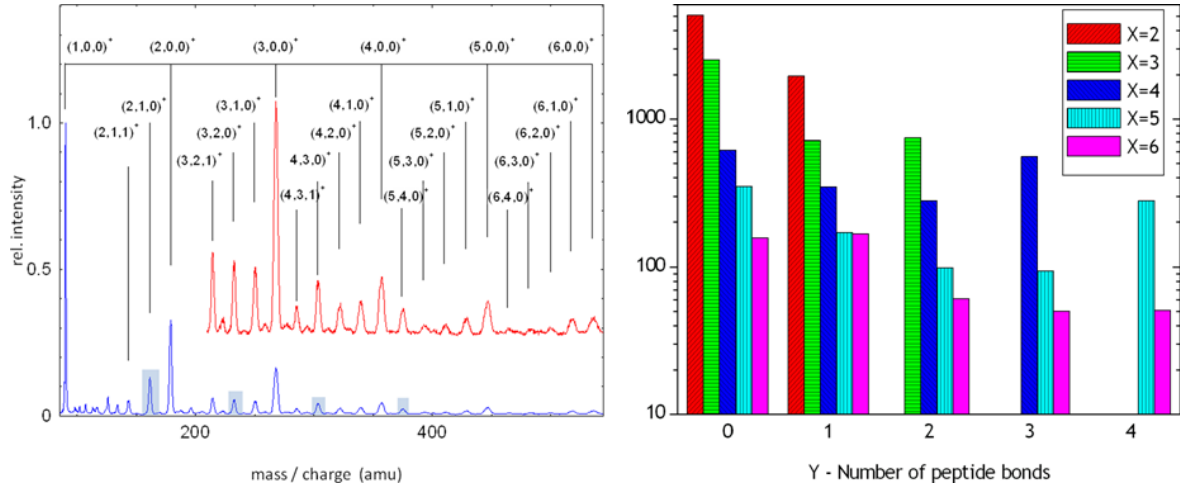
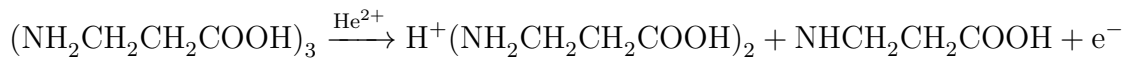


FIGURE 4.7: À gauche : spectre de masse des produits de l'interaction entre des agrégats de β -alanine $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_k$ et des ions He^{2+} d'énergie 35 keV. À droite : intensité relative des pics en fonction du nombre de liaisons covalentes créées pour une taille donnée de l'agrégat simplement chargé. Voir le texte pour la notation.

atomique. Nous pouvons ainsi assigner l'ensemble des pics observés à des agrégats pour lesquels un certain nombre de liaisons covalentes, appelées liaisons peptidiques, ont été formées après l'interaction avec l'ion projectile. Nous pouvons considérer le mécanisme suivant en deux étapes :

- l'ionisation de l'agrégat par la capture électronique conduit à la formation d'un agrégat protoné et à l'évaporation de molécules neutres, par exemple :



- le dépôt d'énergie conduit à la formation d'une espèce réactive au sein de l'agrégat protoné et va permettre la création d'une liaison peptidique :



Basé sur ce scénario, nous pouvons introduire une notation pour identifier les espèces : $(X,Y,Z)^{q+}$ avec X le nombre de molécules de l'agrégat, Y le nombre de liaisons peptidiques formées, Z celles dont la formation a échoué et q la charge de cette espèce. Dans le scénario de la formation d'une liaison peptidique décrit ci-dessus, nous pouvons ainsi considérer que le polypeptide formé peut se fragmenter suivant la liaison peptidique en raison d'une énergie interne trop élevée, ce qui donne pour l'exemple ci-dessus la

4.3 Formation de liaisons covalentes au sein d'agrégats d'acides aminés

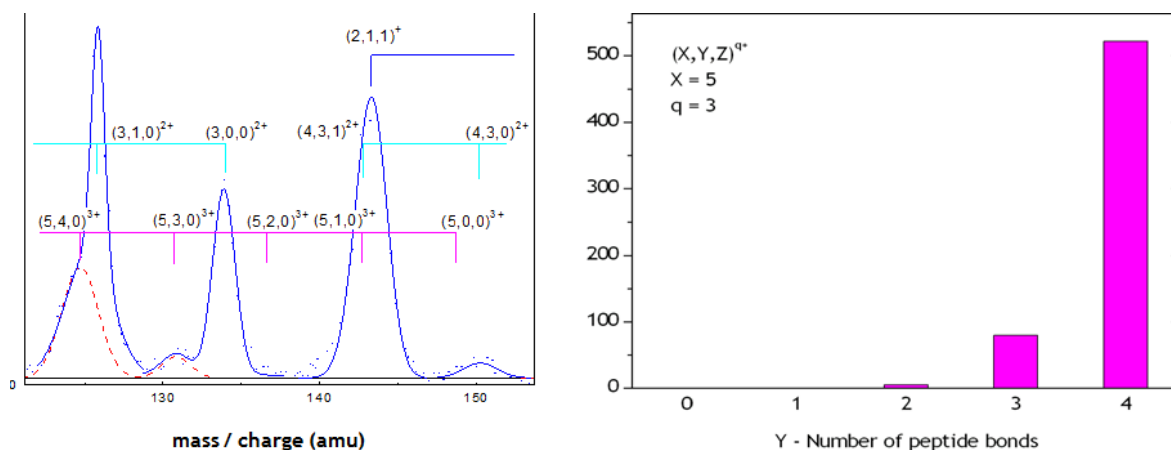
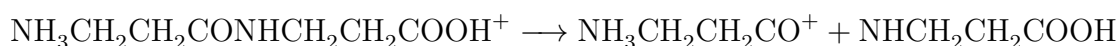


FIGURE 4.8: À gauche : Zoom sur une région du spectre de masse contenant des espèces simplement, doublement et triplement chargées. À droite : intensité relative des espèces triplement chargées contenant cinq molécules de β -alanine.

réaction :



et nous obtenons alors un agrégat de taille $X - 1$ ayant perdu OH (ici le monomère ayant perdu OH soit l'ion $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ qui est donc noté $(1,0,1)^+$).

En étudiant l'intensité des pics pour une certaine taille d'agrégats et en considérant le scénario de la formation de liaisons peptidiques, nous remarquons sur le graphique à droite de la figure 4.7 que les espèces totalement covalentes (c'est-à-dire $Y = X - 1$) sont relativement plus stables que leurs voisines.

En plus, de pouvoir assigner l'ensemble des pics à l'aide d'une réactivité au sein des agrégats menant à la formation de liaisons peptidiques, une autre indication de la formation de liaison peptidique est la stabilité des espèces triplement chargées. La figure 4.8 montre une région du spectre de masse dans laquelle nous observons une série de pics associés à des espèces triplement chargées et contenant cinq molécules de *beta*-alanine. Alors que l'agrégat non covalent $(5,0,0)^{3+}$ n'est pas stable à l'échelle de temps de l'expérience, le pentapeptide $(5,4,0)^{3+}$ est clairement observé. Ce dernier est plus stable vis-à-vis de la charge grâce aux liaisons covalentes alors que l'agrégat est uniquement lié par des liaisons hydrogène faibles.

Une dernière indication de la validité du scénario de la formation de liaisons peptidique au sein de l'agrégat repose sur la comparaison avec les agrégats de la molécule de *beta*-alanine diméthylée. L'ajout des groupements méthyl (CH_3) au niveau du groupe amine empêche la formation de la liaison peptidique. Sur la figure 4.8, la région du

4 Réactivité induite par collision avec des ions

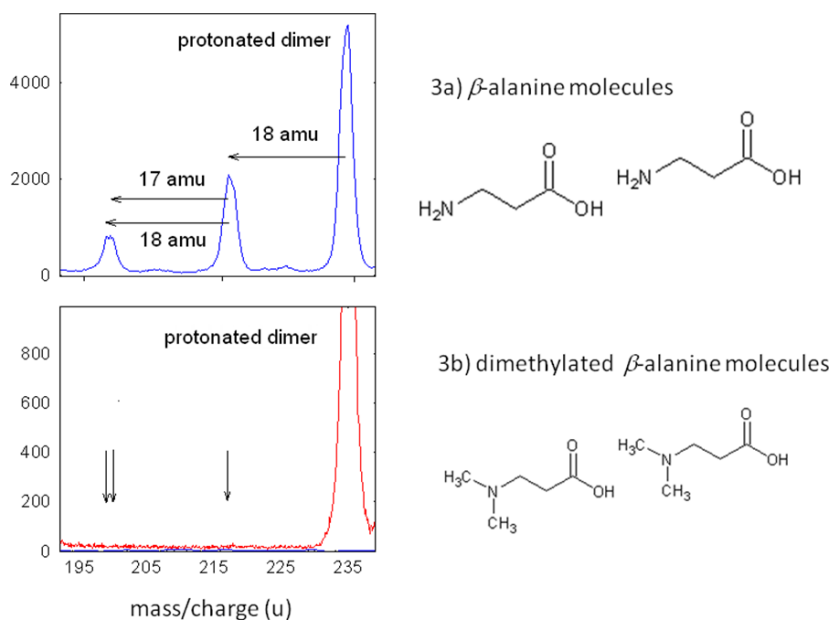


FIGURE 4.9: Zoom sur la région du spectre pour les masses plus petites que celle du dimère dans le cas de l'interaction d'ions He^{2+} avec des agrégats de β -alanine (en haut) et des agrégats de β -alanine diméthylée (en bas).

spectre de masse à gauche du dimère est comparée. En effet, nous n'observons pas de pic associé à la formation de liaison covalente dans le cas de l'interaction des ions He^{2+} avec les agrégats de β -alanine diméthylée.

Des études complémentaires ont montré que la formation des polypeptides de β -alanine est favorisée dans le cas des ions faiblement chargés. Nous pouvons comprendre ce comportement par le fait que la formation de la liaison peptidique requiert de l'énergie et il est donc plus probable de déposer l'énergie d'excitation nécessaire lors de la collision avec un ion faiblement chargé comme l'ion He^{2+} qui dépose plus d'énergie dans le système.

Alors que la polymérisation de la β -alanine induite par l'interaction avec des ions He^{2+} est très efficace, l'interaction des mêmes ions avec des agrégats d' α -alanine ne conduit à la formation d'aucun peptide. Ceci est intéressant car cet isomère de la β -alanine est utilisé dans les protéines du vivant. Afin de comprendre le rôle de la structure moléculaire, et donc de l'agrégat, sur le processus de formation des liaisons peptidiques, nous avons étudié une série d'acides aminés de type α et β , c'est-à-dire avec le groupe amine lié au premier ou au second carbone du squelette carboné.

Alors que les α -acides aminés sont ceux du vivant, aucune liaison peptidique n'est formée sous l'impact d'ions alors que les β -acides aminés vont se polymériser avec plus ou moins d'efficacité. Les α -acides aminés présentent un squelette très court avec une chaîne latérale qui peut être très grande. Ceci peut empêcher le placement dans

l'agrégat du groupe amine d'un acide aminé vis-à-vis du groupe carboxyle d'une seconde molécule afin de former la liaison peptidique. Il a d'ailleurs été proposé que des peptides prébiotiques pouvant se répliquer pouvaient être des β -peptides avec un encombrement des chaînes latérales réduit par rapport aux α -peptides [72].

L'étude des isomères de la *beta*-alanine méthylée au niveau du squelette carboné de la molécule montrent que l'encombrement de la chaîne latérale bloque partiellement la formation de liaison covalente avec un effet plus important si la chaîne est située près du groupe carboxyle [11]. Ces résultats indiquent que la structure de la molécule, et donc de l'agrégat, joue un rôle important dans le processus de formation des liaisons peptidiques.

4.4 Conclusion

Nous avons vu que l'interaction des ions lents peut induire une réactivité dans un agrégat de molécules. Pour les agrégats d'eau purs et mixtes, nous observons un transfert rapide de proton entre les molécules de l'agrégat. Mais la réactivité au sein de l'agrégat peut aussi conduire à la formation d'espèces complexes liées de manière covalente.

Ainsi, nous avons observé pour la première fois la formation d'un fullerène avec un nombre impair de carbone C_{119}^+ . L'éjection d'un atome de carbone lors d'une collision frontale entre l'ion projectile et une molécule de fullerène conduit à la formation d'une espèce très réactive C_{59}^+ qui va réagir avec une molécule voisine très rapidement, à l'échelle de la picoseconde, avant que l'agrégat se fragmente. Ce mécanisme est une voie vers la formation de fullerène plus grands.

Une réactivité plus riche a été observée lors de l'interaction des ions lents avec les agrégats de β -alanine. Nous observons la formation de polypeptides au sein de l'agrégat. Le mécanisme à l'origine de la formation de ces liaisons covalentes n'est pas pleinement compris, toutefois les études montrent que le dépôt d'énergie lors de la collision joue un rôle ainsi que la structure moléculaire.

Cette réactivité induite au sein d'agrégats moléculaire par l'interaction avec les ions lents ouvrent des perspectives intéressantes, c'est ainsi que Rudy Delaunay vient de commencer sa thèse sur ce sujet. De plus, il faut noter qu'au niveau européen, le réseau XLIC (*XUV/X-ray light and fast ions for ultrafast chemistry*) financé par le programme COST possède un groupe d'activité autour de ces thématiques.

Pour les agrégats d'acides aminés se pose la question du scénario des peptides primordiaux, ainsi il est intéressant d'étudier la possibilité de créer les peptides servant

4 Réactivité induite par collision avec des ions

de colonne aux acides nucléiques peptidiques [73] proposé comme une alternative pour coder l'information génétique primordiale [74].

Nous avons aussi obtenu des résultats préliminaires sur la formation d'espèces complexes à partir d'agrégats de HAP. Ces espèces complexes peuvent expliquer la difficulté d'identifier une espèce donnée dans les spectres d'émission du milieu interstellaire [75].

5 Conclusions et perspectives

Nous avons vu que les collisions d'ions multichargés lents avec les systèmes complexes présentent un intérêt fondamental pour comprendre comment la charge et l'énergie sont redistribuées au sein d'un système de taille finie possédant un grand nombre de degrés de liberté. Les collisions avec des ions lents sont dominées par le processus de capture électronique dont la distance d'interaction varie avec la charge du projectile. Il est ainsi possible de contrôler la charge et l'énergie déposées au sein du système et nous pouvons étudier les différents processus de relaxation en fonction de son état d'excitation [40].

Grâce à une collaboration expérience-théorie avec l'équipe de l'Université Autonome de Madrid, nous avons pu finement étudier les processus de dissociation d'acides aminés. Ainsi, le rôle des liaisons intramoléculaires non-covalentes dans la fragmentation a pu être mis en évidence [26], tout comme une compétition entre la répulsion coulombienne et une isomérisation rapide dans le cas des dications moléculaires [27].

Nous avons aussi vu qu'un environnement simple constitué par un agrégat de molécules permet de modifier fortement les processus de désexcitation. Le premier effet de l'environnement observé est une réduction de la dissociation moléculaire grâce à la redistribution de l'énergie et de la charge au sein de l'agrégat agissant comme un tampon [45]. Toutefois, en raison de l'implication de certains atomes dans les liaisons intermoléculaires, des liaisons covalentes intramoléculaires peuvent se retrouver affaiblies ouvrant des nouvelles voies de dissociation [46]. Enfin, lors de l'explosion coulombienne d'agrégats multichargés, il a été observé un transfert d'une partie de l'énergie de répulsion vers l'énergie vibrationnelle des molécules qui se retrouvent donc plus chaudes [41].

L'excitation associée à l'interaction des ions lents avec un agrégat moléculaire peut aussi permettre de déclencher une réactivité chimique au sein de l'agrégat. Ainsi, un transfert de proton a été observé dans les agrégats d'eau mais aussi dans les agrégats mixtes d'adénine et d'eau [61]. La réactivité peut aussi conduire à une complexification moléculaire lors de la réaction d'un fragment créé au sein de l'agrégat avec les molécules voisines. Cela permet de produire un fullerène à nombre impair de carbone l'ion C_{119}^+ par l'éjection d'un atome de carbone lors de collisions frontales [66], ou d'observer la polymérisation d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques.

Les travaux présentés ci-dessus ouvrent de nombreuses perspectives de recherche dont certaines ont déjà été décrites en conclusion des chapitres précédents. Nous pouvons ajouter une autre série de perspectives reposant sur l'expertise dans la production d'agrégats. Ainsi une collaboration avec Jérôme Yon du CORIA à Rouen concerne la Caractérisation en ligne de l'Adsorption des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par les Suies (projet CAHAPS). Ce projet relève de la physique de la combustion, les HAP jouant un rôle dans l'accrétion des suies. La première étape du projet prévoit la production de particules étalons « suie+HAP » par agrégation dans notre source d'une vapeur de HAP sur des particules de suies modèles. Cette partie est financée dans le cadre du LabEx EMC3 pour un an depuis janvier 2013. Ghassen Saidani a été recruté sur cette période pour adapter le dispositif et réaliser les expériences. Une proposition d'expériences a été déposée auprès du CIRIL et le temps de faisceau a été planifié pour la mi-novembre 2013. En cas de succès de cette première étape, une collaboration plus large au niveau national permettra de travailler au développement de la spectroscopie optique la plus adaptée à la caractérisation en ligne des HAP sur les suies.

Enfin, de manière plus fondamentale dans le cadre de l'étude de la relaxation d'un système excité, il est intéressant de relier la fragmentation à la structure du système. En effet, pour les systèmes complexes considérés dans nos études, de nombreuses structures peuvent coexister pour un même système suivant sa température. Une première approche consiste à étudier la fragmentation pour une structure donnée, une sélection en conformation est donc nécessaire avant l'interaction (par exemple suivant la spectrométrie par mobilité ionique [76]) mais alors la densité de la cible peut être trop faible pour réaliser les expériences. À défaut de pouvoir sélectionner une conformation avant l'interaction, la structure peut être étudiée en parallèle mais l'utilisation d'une même source de complexes moléculaires est nécessaire afin de préserver la complémentarité des informations.

De manière alternative, en partant d'un système refroidi (à quelques K), il est envisageable de contrôler la température du système, par exemple par absorption de photons. De cette manière, nous pouvons préparer le système avant d'étudier sa fragmentation. À cette fin, nous pouvons considérer un piège à ion ou un anneau de stockage cryogénique. Ce dernier dispositif présente l'intérêt d'offrir plus d'accès aux systèmes complexes et ainsi de mener différents types d'expériences. L'équipe AMA souhaite développer un tel équipement sous la forme d'un anneau électrostatique compact refroidi à l'hélium liquide. Nous pouvons alors bénéficier de l'expertise de nos collaborateurs de l'équipe de Henrik Cederquist de l'université de Stockholm à l'origine de la construction du double anneau cryogénique DESIREE [77].

Bibliographie

- [1] Patrick ROUSSEAU : *Collisions rasantes d'ions ou d'atomes sur les surfaces : de l'échange de charge à la diffraction atomique*. Thèse de doctorat, université Paris-Sud, 2006.
- [2] P. ROUSSEAU, M. GUGIU, H. KHEMLICHE et P. RONCIN : Neutralization of noble gas ions on ionic insulators : Auger neutralization or double-electron capture. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 230:361–368, 2005.
- [3] P. ROUSSEAU, H. KHEMLICHE, A. G. BORISOV et P. RONCIN : Quantum Scattering of Fast Atoms and Molecules on Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 98:016104, 2007.
- [4] H. KHEMLICHE, P. RONCIN et P. ROUSSEAU : Dispositif et procédé de caractérisation de surface, juillet 2006.
- [5] A. ŁAWICKI, P. ROUSSEAU, A. KOWALSKI et Ch. OTTINGER : Luminescence from low-energy impact of H_n^+ and H_n^+ ions ($n = 1,2,3$) on a Tore Supra carbon tile. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 266:3927–3931, 2008.
- [6] B. MANIL, L. MAUNOURY, B. A. HUBER, J. JENSEN, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN, H. CEDERQUIST, S. TOMITA et P. HVELPLUND : Highly Charged Clusters of Fullerenes : Charge Mobility and Appearance Sizes. *Phys. Rev. Lett.*, 91:215504, 2003.
- [7] T. SCHLATHÖLTER, F. ALVARADO, S. BARI, A. LECOINTRE, R. HOEKSTRA, V. BERNIGAUD, B. MANIL, J. RANGAMA et B. A. HUBER : Ion-Induced Biomolecular Radiation Damage : From Isolated Nucleobases to Nucleobase Clusters. *ChemPhysChem*, 7:2339–2345, 2006.
- [8] L. ADOUI, A. CASSIMI, B. GERVAIS, L. GRANDIN, J.-P. an Guillaume, R. MAISONNY, S. LEGENDRE, M. TARISIEN, P. LÓPEZ-TARIFA, M.-F. POLITIS, M.-A. Hervé du PENHOAT, R. VUILLEUMIER, M.-P. GAIGEOT, I. TAVERNELLI, M. ALCAMÍ et F. MARTÍN : Ionization and fragmentation of water clusters by fast highly charged ions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 42:075101, 2009.

Bibliographie

- [9] Arkadiusz ŁAWICKI : *Interaction de molécules et d'agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec des ions multichargés lents*. Thèse de doctorat, université de Caen Basse-Normandie, 2010.
- [10] Rémi MAISONNY : *Étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats d'eau induite par impact d'ions multichargés*. Thèse de doctorat, université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [11] Michael CAPRON : *Étude de l'interaction entre ions multichargés et systèmes moléculaires complexes d'intérêt biologique : effets de l'environnement à l'échelle moléculaire*. Thèse de doctorat, université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [12] C. CABEZAS, J. L. ALONSO, J. C. LÓPEZ et S. MATA : Unveiling the Shape of Aspirin in the Gas Phase. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51:1375–1378, 2012.
- [13] Jean-Pierre SCHERMANN : *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks*. Elsevier Science, 2007.
- [14] J.B RICHTER, H.and Howard : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26:565–608, 2000.
- [15] C.-E. BOSTROM, P. GERDE, A. HANBERG, B. JERNSTROM, C. JOHANSSON, T. KYRKLUND, A. RANNUG, M. TORNVIST, K. VICTORIN et R. WESTERHOLM : Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.*, 110(Suppl. 3):451–488, 2002.
- [16] H. SVENSMARK, T. BONDO et J. SVENSMARK : Cosmic ray decreases affect atmospheric aerosols and clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 36:L15101, 2009.
- [17] J. CAMI, J. BERNARD-SALAS, E. PEETERS et S.h E. MALEK : Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula. *Science*, 329:1180–1182, 2010.
- [18] A. G. G. M. TIELENS : The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.*, 85:1021–1081, 2013.
- [19] M. H. HOLZSCHEITER, N. BASSLER, M. DOSANJH, B. SINGERS SØRENSEN, et J. OVERGAARD : A community call for a dedicated radiobiological research facility to support particle beam cancer therapy. *Radiothe. Oncol.*, 105:1–3, 2012.
- [20] T. BERGEN, X. BIQUARD, A. BRENAC, F. CHANDEZON, B. A. HUBER, D. JALABERT, H. LEBIUS, M. MAUREL, E. MONNAND, J. OPITZ, A. PESNELLE, B. PRAS, C. RISTORI et J. C. ROCCO : Multiply charged cluster ion crossed-beam apparatus : Multi-ionization of clusters by ion impact. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:3244–3253, 1999.

- [21] F. CHANDEZON, B. HUBER et C. RISTORI : A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 65:3344–3353, 1994.
- [22] M. GUILHAUS : Special feature : Tutorial. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts. *J. Mass Spectrom.*, 30:1519–1532, 1995.
- [23] G. DUJARDIN, S. LEACH, O. DUTUIT, P.-M. GUYON et M. RICHARD-VIARD : Double photoionization of SO₂ and fragmentation spectroscopy of SO₂⁺⁺ studied by a photoion-photoion coincidence method. *Chem. Phys.*, 88:339–353, 1984.
- [24] C. MAUL et K.-H. GERICKE : Photo induced three body decay. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 16:1–79, 1997.
- [25] A. ŁAWICKI, A. I. S. HOLM, P. ROUSSEAU, M. CAPRON, R. MAISONNY, S. MACLOT, F. SEITZ, H. A. B. JOHANSSON, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, H. ZETTERGREN, B. MANIL, L. ADOUI, H. CEDERQUIST et B. A. HUBER : Multiple ionization and fragmentation of isolated pyrene and coronene molecules in collision with ions. *Phys. Rev. A*, 83:022704, 2011.
- [26] M. CAPRON, S. DÍAZ-TENDERO, S. MACLOT, A. DOMARACKA, E. LATTOUF, R. MAISONNY, A. ŁAWICKI, J.-Y. CHESNEL, A. MÉRY, J.-C. POULLY, J. RANGAMA, L. ADOUI, F. MARTÍN, M. ALCAMÍ, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : A multicoincidence study of fragmentation dynamics in collision of γ -aminobutyric acid with low-energy ions. *Chem. Eur. J.*, 18:9321–9332, 2012.
- [27] S. MACLOT, D. G. PIEKARSKI, A. DOMARACKA, A. MÉRY, V. VIZCAINO, L. ADOUI, F. MARTÍN, M. ALCAMÍ, B. A. HUBER, P. ROUSSEAU et S. DÍAZ-TENDERO : Dynamics of Glycine Dications in The Gas Phase : Ultrafast Intramolecular Hydrogen Migration *vs* Coulomb Repulsion. accepté pour publication dans *J. Phys. Chem. Lett.*
- [28] D. VERNHET, J.P. ROZET, K. WOHRER, L. ADOUI, C. STÉPHAN, A. CASSIMI et J.M. RAMILLON : Excitation in swift heavy ion-atom collisions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 107:71–78, 1996.
- [29] L. CHEN : Multi-Electron Capture and Emission in Low Energy Highly Charged Ion-C₆₀ Collisions. *Phys. Scr.*, T80A:52, 1999.
- [30] P. J. LINSTROM et W. G. MALLARD, éditeurs. *NIST Chemistry WebBook*. National Institute of Standards and Technology, 2011.
- [31] M. MURAKAMI, R. MIZOGUCHI, Y. SHIMADA, T. YATSUHASHI et N. NAKASHIMA : Ionization and fragmentation of anthracene with an intense femtosecond laser pulse at 1.4 μ m. *Chem. Phys. Lett.*, 403:238–241, 2005.

- [32] A. I. S. HOLM, H. A. B. JOHANSSON, H. CEDERQUIST et H. ZETTERGREN : Dissociation and multiple ionization energies for five polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 134:044301, 2011.
- [33] J. DALIGAULT, F. CHANDEZON, C. GUET, B. A. HUBER et S. TOMITA : Energy transfer in collisions of metal clusters with multiply charged ions. *Phys. Rev. A*, 66:033205, 2002.
- [34] S. BLANCO, J. C. LÓPEZ, S. MATA et J. L. ALONSO : Conformations of γ -Aminobutyric Acid (GABA) : The Role of the $n \rightarrow \pi^*$ Interaction. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49:9187–9192, 2010.
- [35] H.-W. JOCHIMS, M. SCHWELL, J.-L. CHOTIN, M. CLEMINO, F. DULIEU, H. BAUMGÄRTEL et S. LEACH : Photoion mass spectrometry of five amino acids in the 6–22 eV photon energy range. *Chem. Phys.*, 298:279–297, 2004.
- [36] S. BARI, P. SOBOCINSKI, J. POSTMA, F. ALVARADO, R. HOEKSTRA, V. BERNIGAUD, B. MANIL, J. RANGAMA, B. A. HUBER et T. SCHLATHÖLTER : Fragmentation of α - and β -alanine molecules by ions at Bragg-peak energies. *J. Chem. Phys.*, 128:074306, 2008.
- [37] P. LÓPEZ-TARIFA, M.-A. Hervé du PENHOAT, R. VUILLEUMIER, M.-P. GAIGEOT, I. TAVERNELLI, A. LE PADELLEC, J.-P. CHAMPEAUX, M. ALCAMÍ, P. MORETTO-CAPELLE, F. MARTÍN et M.-F. POLITIS : Ultrafast Nonadiabatic Fragmentation Dynamics of Doubly Charged Uracil in a Gas Phase. *Phys. Rev. Lett.*, 107:023202, 2011.
- [38] H. B. SCHLEGEL, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, G. A. VOTH, A. D. DANIELS, G. E. SCUSERIA et M. J. FRISCH : Ab initio molecular dynamics : Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. *J. Chem. Phys.*, 114:9758–9763, 2001.
- [39] R. CAR et M. PARRINELLO : Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, 1985.
- [40] P. ROUSSEAU, A. ŁAWICKI, A. I. S. HOLM, M. CAPRON, R. MAISONNY, S. MACLOT, E. LATTOUF, H. A. B. JOHANSSON, F. SEITZ, A. MÉRY, J. RANGAMA, H. ZETTERGREN, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, J.-Y. CHESNEL, A. DOMARACKA, B. MANIL, L. ADOUI, H. CEDERQUIST et B. A. HUBER : Low-energy ions interacting with anthracene molecules and clusters. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 279:140–143, 2012.
- [41] A. I. S. HOLM, H. ZETTERGREN, H. A. B. JOHANSSON, F. SEITZ, S. ROSÉN, H. T. SCHMIDT, A. ŁAWICKI, J. RANGAMA, P. ROUSSEAU, M. CAPRON, R. MAISONNY,

- L. ADOUI, A. MÉRY, B. MANIL, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ions Colliding with Cold Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105:213401, 2010.
- [42] O. BERNÉ, C. JOBLIN, M. RAPACIOLI, J. THOMAS, J.-C. CUILLANDRE et Y. DEVILLE : Extended Red Emission and the evolution of carbonaceous nanograins in NGC 7023. *Astron. Astrophys.*, 479:L41–L44, 2008.
- [43] B. LIU, S. Brøndsted NIELSEN, P. HVELPLUND, H. ZETTERGREN, H. CEDERQUIST, B. MANIL et B. A. HUBER : Collision-Induced Dissociation of Hydrated Adenosine Monophosphate Nucleotide Ions : Protection of the Ion in Water Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 97:133401, 2006.
- [44] B. LIU, N. HAAG, H. JOHANSSON, H. T. SCHMIDT, H. CEDERQUIST, S. BRØNDSTED NIELSEN, H. ZETTERGREN, P. HVELPLUND, B. MANIL et B. A. HUBER : Electron capture induced dissociation of nucleotide anions in water nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 128:075102, 2008.
- [45] S. MACLOT, M. CAPRON, R. MAISONNY, A. ŁAWICKI, A. MÉRY, J. RANGAMA, J.-Y. CHESNEL, S. BARI, R. HOEKSTRA, T. SCHLATHÖLTER, B. MANIL, L. ADOUI, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : Ion-Induced Fragmentation of Amino Acids : Effect of the Environment. *ChemPhysChem*, 12:930–936, 2011.
- [46] A. DOMARACKA, M. CAPRON, S. MACLOT, J.-Y. CHESNEL, A. MÉRY, J.-C. POULLY, J. RANGAMA, L. ADOUI, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : Ion interaction with biomolecular systems and the effect of the environment. *J. Phys. : Conf. Series*, 373:012005, 2012.
- [47] H. A. B. JOHANSSON, H. ZETTERGREN, A. I. S. HOLM, F. SEITZ, H. T. SCHMIDT, P. ROUSSEAU, A. ŁAWICKI, M. CAPRON, A. DOMARACKA, E. LATTOUF, S. MACLOT, R. MAISONNY, B. MANIL, J.-Y. CHESNEL, L. ADOUI, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ionization and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in collisions with keV ions. *Phys. Rev. A*, 84:043201, 2011.
- [48] T. van MOURIK, V. I. DANILOV, E. GONZALEZ, A. DERIABINA et V. I. POLTEV : Indication of water droplet formation in hydrated clusters of cytosine and adenine : An electronic structure study using B3LYP, LMP2 and PM6. *Chem. Phys. Lett.*, 445:303–308, 2007.
- [49] P. MORETTO-CAPELLE, A. LE PADELLEC, G. BRIÈRE, S. MASSOU et F. FRANCIERES : Energetics and metastability of the adenine dication observed in proton-adenine collisions. *J. Chem. Phys.*, 127:234311, 2007.

- [50] R. BRÉDY, J. BERNARD, L. CHEN, G. MONTAGNE, B. LI et S. MARTIN : Fragmentation of adenine under energy control. *J. Chem. Phys.*, 130:114305, 2009.
- [51] M. RAPACIOLI, F. CALVO, F. SPIEGELMAN, C. JOBLIN et D. J. WALES : Stacked Clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *J. Phys. Chem. A*, 109: 2487–2497, 2005.
- [52] H. ZETTERGREN, H. T. SCHMIDT, P. REINHED, H. CEDERQUIST, J. JENSEN, P. HVELPLUND, S. TOMITA, B. MANIL, J. RANGAMA et B. A. HUBER : Stabilities of multiply charged dimers and clusters of fullerenes. *J. Chem. Phys.*, 126:224303, 2007.
- [53] E. PORCEL, S. LI, Usami N., H. REMITA, Y. FURUSAWA, K. KOBAYASHI, C. LE SECH et S. LACOMBE : Nano-sensitization under gamma rays and fast ion radiation. *J. Phys. : Conf. Series*, 373:012006, 2012.
- [54] T. JAMES, D. J. WALES et J. HERNÁNDEZ-ROJAS : Global minima for water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 21$, described by a five-site empirical potential. *Chem. Phys. Lett.*, 415:302–307, 2005.
- [55] A. K. SHUKLA, C. MOORE et A. J. STACE : Doubly charged ion clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 109:324–326, 1984.
- [56] L. BELAU, K. R. WILSON, S. R. LEONE et M. AHMED : Vacuum Ultraviolet (VUV) Photoionization of Small Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 111:10075–10083, 2007.
- [57] E. LIVSHITS, R. S. GRANOT et R. BAER : A Density Functional Theory for Studying Ionization Processes in Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 115:5735–5744, 2011.
- [58] H. TACHIKAWA : Ionization Dynamics of the Small-Sized Water Clusters : A Direct Ab Initio Trajectory Study. *J. Phys. Chem. A*, 108:7853–7862, 2004.
- [59] H. SHINOHARA, N. NISHI et N. WASHIDA : Photoionization of water clusters at 11.83 eV : Observation of unprotonated cluster ions $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($2 \leq n \leq 10$). *J. Chem. Phys.*, 84:5561–5567, 1986.
- [60] A. GOLAN et M. AHMED : Ionization of Water Clusters Mediated by Exciton Energy Transfer from Argon Clusters. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3:458–462, 2012.
- [61] R. MAISONNY, M. CAPRON, S. MACLOT, J.-C. POULLY, A. DOMARACKA, A. MÉRY, L. ADOUI, P. ROUSSEAU et B. A. HUBER : Ion interactions with pure and mixed water clusters. *J. Phys. : Conf. Series*, 438:012007, 2013.

- [62] M. MEOT-NER : Ion thermochemistry of low-volatility compounds in the gas phase. 2. Intrinsic basicities and hydrogen-bonded dimers of nitrogen heterocyclics and nucleic bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:2396–2403, 1979.
- [63] H.-C. CHANG, J.-C. JIANG, I. HAHNDORF, S. H. LIN, Y. T. LEE et H.-C. CHANG : Migration of an Excess Proton upon Asymmetric Hydration : $\text{H}^+[(\text{CH}_3)_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_n$ as a Model System. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:4443–4450, 1999.
- [64] H. SATZGER, D. TOWNSEND et A. STOLOW : Reassignment of the low lying cationic states in gas phase adenine and 9-methyl adenine. *Chem. Phys. Lett.*, 430:144–148, 2006.
- [65] S. BARTH, M. ONČÁK, V. ULRICH, M. MUCKE, T. LISCHKE, P. SLAVIČEK et U. HERGENHAHN : Valence Ionization of Water Clusters : From Isolated Molecules to Bulk. *J. Phys. Chem. A*, 113:13519–13527, 2009.
- [66] H. ZETTERGREN, P. ROUSSEAU, Y. WANG, F. SEITZ, T. CHEN, M. GATCHELL, J. D. ALEXANDER, M. H. STOCKETT, J. RANGAMA, J.-Y. CHESNEL, M. CAPRON, J.-C. POULLY, A. DOMARACKA, A. MÉRY, S. MACLOT, H. T. SCHMIDT, L. ADOUI, M. ALCAMÍ, A. G. G. M. TIELENS, F. MARTÍN, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Formations of Dumbbell C_{118} and C_{119} inside Clusters of C_{60} Molecules by Collision with α Particles. *Phys. Rev. Lett.*, 110:185501, May 2013.
- [67] F. SEITZ, H. ZETTERGREN, P. ROUSSEAU, Y. WANG, T. CHEN, M. GATCHELL, J. D. ALEXANDER, M. H. STOCKETT, J. RANGAMA, J. Y. CHESNEL, M. CAPRON, J. C. POULLY, A. DOMARACKA, A. MÉRY, S. MACLOT, V. VIZCAINO, H. T. SCHMIDT, L. ADOUI, M. ALCAMÍ, A. G. G. M. TIELENS, F. MARTÍN, B. A. HUBER et H. CEDERQUIST : Ions colliding with clusters of fullerenes – Decay pathways and covalent bond formations. *J. Chem. Phys.*, 139(3):034309, 2013.
- [68] M. C. LARSEN, P. HVELPLUND, M. O. LARSSON et H. SHEN : Fragmentation of fast positive and negative C_{60} ions in collisions with rare gas atoms. *Eur. Phys. J. D*, 5:283–289, 1999.
- [69] P. W. DUNK, N. K. KAISER, C. L. HENDRICKSON, J. P. QUINN, C. P. EWELS, Y. NAKANISHI, Y. SASAKI, H. SHINOHARA, A. G. MARSHALL et H. W. KROTO : Closed network growth of fullerenes. *Nature Comm.*, 3:855, 2012.
- [70] S. IRLE, G. ZHENG, Z. WANG et K. MOROKUMA : The C_{60} Formation Puzzle "Solved" : QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism. *J. Phys. Chem. B*, 110:14531–14545, 2006.

- [71] P. EHRENFREUND, D. P. GLAVIN, O. BOTTA, G. COOPER et J. L. BADA : Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna : Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *P. Natl Acad. Sci. USA*, 98:2138–2141, 2001.
- [72] R. LIU et L. ORGEL : Polymerization on the rocks : β -amino acids and arginine. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 28:245–257, 1998.
- [73] M. EGHOLM, O. BUCHARDT, L. CHRISTENSEN, C. BEHRENS, S. M. FREIER, D. A. DRIVER, R. H. BERG, B. KIM, S. K. and Norden et P. E. NIELSEN : PNA hybridizes to complementary oligonucleotides obeying the Watson-Crick hydrogen-bonding rules. *Nature*, 365:566–568, 1997.
- [74] A. BRACK : From Interstellar Amino Acids to Prebiotic Catalytic Peptides : A Review. *Chem. Biodivers.*, 4:665–679, 2007.
- [75] A.G.G.M. TIELENS : Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46:289–337, 2008.
- [76] A. B. KANU, P. DWIVEDI, M. TAM, L. MATZ et H. H. HILL : Ion mobility mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 43:1–22, 2008.
- [77] H. T. SCHMIDT, R. D. THOMAS, M. GATCHELL, S. ROSÉN, P. REINHED, P. LÖFGREN, L. BRÄNNHOLM, M. BLOM, M. BJÖRKHAGE, E. BÄCKSTRÖM, J. D. ALEXANDER, S. LEONTEIN, D. HANSTORP, H. ZETTERGREN, L. LILJEBY, A. KÄLLBERG, A. SIMONSSON, F. HELLBERG, S. MANNERVIK, M. LARSSON, W. D. GEPPERT, K. G. RENSFELT, H. DANARED, A. PAÁL, M. MASUDA, P. HALLDÉN, G. ANDLER, M. H. STOCKETT, T. CHEN, G. KÄLLERSJÖ, J. WEIMER, K. HANSEN, H. HARTMAN et H. CEDERQUIST : First storage of ion beams in the Double Electrostatic Ion-Ring Experiment : DESIREE. *Rev. Sci. Instrum.*, 84:055115, 2013.