

## **Caractérisation par spectrométrie de masse et spectroscopie IRMPD de peptides contenant la méthionine oxydés par radiolyse et électrolyse.**

Debora Scuderi<sup>1</sup>, Chantal Houée Levin<sup>1</sup>, Pedro de Oliveira<sup>1</sup>, Tomasz Pedzinski<sup>2</sup> et Marta Ignasiak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, Bât. 350, F-91405 Orsay, France.

<sup>2</sup> Chemistry Department, University Adam Mickiewicz, Poznan, Poland.

Résumé :

La méthionine (Met) est un acide aminé essentiel qui est facilement oxydé tant in vitro qu'un vivo. Le principal composé final de l'oxydation est la méthionine sulfoxyde (MetSO) dans les deux configurations r et s. L'addition d'un atome d'oxygène au groupe thioéther dans une protéine peut être considérée comme une modification post-traductionnelle. Il modifie le caractère hydrophile de la protéine et donc sa géométrie locale. De nombreux troubles neurologiques tels que la maladie d'Alzheimer sont associés à une accumulation de protéines oxydées dans l'organisme.

Nous avons caractérisé par spectrométrie de masse et spectroscopie IRMPD (IR multiple photon dissociation) dans la région 800-2000 cm<sup>-1</sup> le produit final de l'oxydation de dipeptides contenant la méthionine. Deux méthodes d'oxydation de dipeptides ont été utilisées : la radiolyse  $\gamma$  et l'électrolyse.

Ces expériences ont été réalisées grâce au couplage d'un piège de Paul (Esquire Bruker 3000+) équipé d'une source electrospray (ESI) avec le laser à Electron libres CLIO d'Orsay.

Nous avons tout d'abord caractérisé dans nos études la signature spectrale du groupement S=O dans la méthionine sulfoxyde commerciale, utilise comme modèle.

Nous avons ensuite essayé d'évaluer les modifications structurales induites par oxydation sur des peptides modèles tels que valine-méthionine (Val-Met) et méthionine-valine (Met-Val), lysine-méthionine (Lys-Met) et méthionine-lysine (Met-Lys). Les peptides contenant la valine ont été choisis parce que la valine ne subit pas facilement l'oxydation par les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , donc on peut s'attendre que les produits d'oxydation majeurs viendront de Met. Des produits secondaires de l'oxydation ont été par contre identifiés dans les spectres de masse de dipeptides contenant la lysine.

La comparaison des spectres IR expérimentaux de peptides oxydés a permis de montrer que les produits finaux d'oxydation obtenus en utilisant les deux méthodes d'oxydation sont les mêmes quel que soit la méthode utilisée.

La confrontation entre les spectres IR expérimentaux et les spectres calculés a permis l'interprétation des bandes ainsi que la caractérisation des structures de plus basse énergie formées dans nos conditions expérimentales.

## **A new instrument developed for photoelectron imaging of polyanions generated by electrospray ionization**

*B. Concina<sup>1</sup>, F. Lépine<sup>1</sup>, C. Bordas<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *LASIM, UMR5579, Université Lyon 1, CNRS, Domaine Scientifique de la Doua, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne*

A new experimental set-up combining an ElectroSpray Ionization (ESI) source with a Velocity-Map Imaging (VMI) spectrometer has been recently completed in order to study the photodetachment of molecular anions and especially the polyanions.

It is based on the commercial mass spectrometer micrOTOF-Q (Bruker Daltonics) composed of an ESI source, an ion transfer stage, a mass resolving quadrupole, a collision cell housed in a quadrupole trap and a reflectron time-of-flight (TOF). Ion orthogonal acceleration to the reflectron TOF is operated at a frequency of a few kilohertz. A Wiley-Mac Laren assembly has been added just beyond the reflectron TOF extraction region. Ion bunches are orthogonally injected into a home-made linear TOF at a frequency of 1 kHz. The VMI spectrometer is inserted in the linear TOF. Electron extraction is orthogonal to the ion trajectory. Electrons are collected by a pair of microchannel plates (MCP) backed by a phosphor screen. Emitted light is detected by a CCD camera. We use lasers delivering nanosecond pulses at a frequency of 1 kHz (diode pumped Nd:YAG or Nd:YLF laser systems).

We will present the photoelectron spectra of the atomic anions  $\text{I}^-$  and  $\text{Br}^-$  at 349 nm which lead to the calibration of the VMI spectrometer. First results on molecular anions will also be shown. Nanosecond gating of the MCP of the VMI is being implemented. This time resolution will allow recording thermionic emission spectra for a given time delay and without any contribution from direct emission, opening the possibility of the study of statistical processes in polyanions.

## **Dynamique de relaxation ultrarapide de molécules photochromes isolées et déposées sur des agrégats d'argon.**

*A. Lietard<sup>1,2,3</sup>, G. Piani<sup>1,2</sup>, L. Poisson<sup>1,2</sup>, JM. Mestdagh<sup>1,2</sup>, B. Soep<sup>1,2</sup>,  
S. Aloïse<sup>4</sup>, A Perrier<sup>5</sup>, M. Takeshita<sup>6</sup>*

<sup>1</sup> *CNRS, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France*

<sup>2</sup> *CEA, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France*

<sup>3</sup> *Université Paris Sud 11 – ED470 Chimie de Paris Sud, 91450 Orsay CEDEX, France*

<sup>4</sup> *Université Lille 1 – LASIR UMR 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France*

<sup>5</sup> *Université Paris 7 – ITODYS UMR 7086, 75205 Paris CEDEX 13, France*

<sup>6</sup> *Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, Honjyou 1, Saga 840-8502, Japan*

### Résumé :

Les molécules de diaryléthènes sont des molécules photochromes très performantes (faibles photodégradation, rapides, fort rendement quantique). Ces molécules peuvent passer d'une forme ouverte à une forme fermée (et inversement) par une réaction d'électrocyclisation photoinduite. L'une des faiblesses de ces molécules réside cependant dans l'existence d'un isomère non réactif.

Nous avons étudié la dynamique de relaxation d'une série de molécules photochromes structurellement bridées afin d'interdire la présence de cet isomère non réactif. La molécule de base est le DTE, les autres DTE-O<sub>x</sub> (x=2, 3, 4) sont pontées à l'aide d'un pont méthoxylé. Ces molécules ont été imaginées et synthétisées par le Pr. Takeshita (Université de Saga, Japon).

Une étude résolue en temps en phase gazeuse a été faite à l'aide d'un système pompe-sonde utilisant des lasers femtoseconde. Le système est excité puis ionisé respectivement par les lasers de pompe et de sonde. Les particules chargées (électrons ou ions) sont ensuite collectés soit par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) dans le cas des molécules isolées, soit par un imageur (VMI). Ce dernier permet d'accéder au spectre de photoélectron.

Dans un premier temps, cette étude s'est faite sur les différentes molécules isolées en phase gazeuse, ensuite elles ont été déposées par pick-up sur des agrégats d'argon, afin d'observer l'influence d'un environnement inerte sur la dynamique de ces molécules photochromes.

## Dynamique de relaxation ultrarapide d'agrégats d'argon excités

*A. Lietard<sup>1,2,3</sup>, G. Piani<sup>1,2</sup>, L. Poisson<sup>1,2</sup>, M.-A. Gaveau<sup>2,1</sup>, J.-M. Mestdagh<sup>1,2</sup>, B. Soep<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *CNRS, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France*

<sup>2</sup> *CEA, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France*

<sup>3</sup> *Université Paris Sud 11– ED470 Chimie de Paris Sud, 91450 Orsay CEDEX, France*

Résumé :

La spectroscopie d'excitation de fluorescence des agrégats d'argon obtenue par ionisation mono-photonique en synchrotron<sup>1</sup> montre la présence de bandes excitoniques, proches de celles observés en matrice. Il semble donc que les états électroniques soient délocalisés sur l'ensemble de la structure.

Afin d'étudier le processus de localisation de l'énergie dans le phénomène de relaxation des excitons, nous avons excité l'une de ces bandes à l'aide d'un laser femtoseconde (3 photons 266 nm). Nous avons suivi l'évolution de la relaxation électronique de cette excitation au cours du temps à l'aide de la spectroscopie de photoélectron.

La vitesse de relaxation mesurée est de 1eV/ps jusqu'aux états électroniques excités de plus basse énergie.

L'éjection de Ar\* et Ar<sub>2</sub>\* a été observé et suivi temporellement au cours de la dynamique. Leurs états électroniques ont été attribués.

(1) Wormer, J.; Karnbach, R.; Joppien, M.; Moller, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8269.

## Solvation dynamics of a metallic atom deposited on argon cluster

*S. Awali<sup>1,2</sup>, G. Piani<sup>1</sup>, M. Ben Rhouma<sup>2</sup>, L. Poisson<sup>1</sup>, M.-A. Gaveau<sup>1</sup>, B. Soep<sup>1</sup>, J.-M. Mestdagh<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Laboratoire Francis Perrin, CE Saclay, IRAMIS/SPAM, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup>*EMIR, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs, Monastir, Tunisie*

### **Abstract:**

The spectroscopy and reaction dynamics of a metallic atom, in interaction with a cluster is a mean of choice to study how a small system (the atom) exchange electronic, kinetic and vibrational energy with a large system having a huge number of degree of freedom (the cluster). Nevertheless an isolated metallic atom does not present any relaxation dynamics and an argon cluster, is supposed to be chemically non reactant.

We are interested here in situations of intermediate coupling between the small and the large system that will induce an energy transfer.

We present a time resolved study of an electronically excited barium atom deposited on an argon cluster. For this purpose, we used a pump-probe system where the pump puts the barium in an excited state and the probe ionizes it. We collect the charged species created using the velocity map imaging technique to measure their velocity.

We are also able to study the electronic relaxation dynamics of the barium atom on the cluster. We point out several behaviors: a solvation mechanism where the barium remains on the cluster and an ejection mechanism where the atom leaves the cluster.

From a theoretical point of view, the ab-initio determination of the excited states and electronic spectroscopic properties of such systems still remains a challenge, due to the number of electrons carried by the inert atoms, even when only valence electrons are considered. We started some calculations on potassium in the goal to study experimentally its spectroscopy as well as its relaxation dynamics.

## **Anion production in high velocity cluster-atom collisions; the electron capture process re-visited**

K.Béroff<sup>1</sup>, M.Chabot<sup>2</sup>, T.Pino<sup>1</sup>, S.Bouneau<sup>2</sup>, G.Martinet<sup>2</sup>, A.LePadellec<sup>3</sup>, G.Féraud<sup>1</sup>,  
N.Dothe<sup>4</sup>, F.Calvo<sup>5</sup>, C.Bordas<sup>5</sup>, F.Lépine<sup>5</sup>

1: ISMO Orsay; 2: IPN Orsay; 3: IRAP Toulouse; 4: CSNSM Orsay; 5: LASIM Lyon

We measured absolute double capture cross section of  $C_n^+$  ions ( $n=1,5$ ) colliding, at 2.2 and 2.6 a.u velocities, with an Helium target atom and the branching ratios (BR) of fragmentation of the so formed electronically excited anions  $C_n^-$ . We also measured absolute cross sections for the electronic attachment on neutral  $C_n$  clusters colliding at same velocities with He atom. Introduction of this measured process in the Independent Atom and Electron (IAE) model allowed to re-visit and satisfactorily reproduce the so-far unexplained size evolution of neutralisation cross sections in 2.6 au  $C_n^+$ -He ( $n \leq 10$ ) collisions (Chabot et al JPB (2006)).

**Dynamique de photofragmentation UV de petites molécules d'intérêt  
biologique protonées :**  
**Application à la rupture de la liaison C $\alpha$ -C $\beta$  du chromophore dans des  
dipeptides contenant la méthionine non-oxydée ou oxydée.**

*Sunil Kumar<sup>1</sup>, Bruno Lucas<sup>1</sup>, Satchin Soorkia<sup>1</sup>, Michel Barat<sup>1</sup>, Jacqueline Fayeton<sup>1</sup>, Debora Scuderi<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, Orsay*

<sup>2</sup> *Laboratoire de chimie Physique, Université Paris Sud, Orsay*

La rupture de la liaison C $\alpha$ -C $\beta$  du tryptophane induite par l'absorption d'un photon UV a été analysée dans des dipeptides contenant la méthionine sous sa forme non oxydée et sous sa forme oxydée (sulfoxyde). L'analyse a été réalisée à l'aide d'une technique de détection en multicoïncidence temps et position de l'ensemble des fragments neutres et ionique. Cette méthode permet d'identifier la masse des fragments neutres, le temps nécessaire à la fragmentation après la photo-excitation et de déterminer la séquence des étapes conduisant à la fragmentation [1].

Au sein des dipeptides contenant la Méthionine dans lesquels le Tryptophane est utilisé comme chromophore, la chaîne latérale du Tryptophane est perdue soit neutre, soit chargée. Cette fragmentation est spécifique à l'excitation UV. Deux mécanismes différents sont proposés, basés sur les mesures des temps de fragmentation, les rapports de branchement et des calculs préliminaires pour expliquer cette rupture avec la charge située soit sur la chaîne latérale soit sur la chaîne peptidique. Dans ces deux mécanismes, la fragmentation est initiée par un transfert de proton dans l'état excité soit sur le cycle indole, soit vers la chaîne peptidique. Dans le cas où le proton est transféré sur l'indole, l'affinité protonique de la chaîne latérale du tryptophane comparée à celle de la méthionine permet de déterminer la répartition de la charge entre les fragments lors de la rupture Ca-Cb et donne naissance à la perte de la chaîne latérale du tryptophane neutre. Dans ce cas l'oxydation de la méthionine (sulfoxyde) augmente ce canal de fragmentation. Si le proton est transféré sur la chaîne peptidique, la fragmentation a lieu avec la charge portée par la chaîne latérale du tryptophane.

[1] "Mechanisms of photoinduced C $\alpha$ -C $\beta$  bond cleavage in protonated amino acids", Lucas et al, J. Chem. Phys, **128** 164302 (2008).

## Mesure de capacité calorifique d'agrégats d'eau

*S. Zamith, P. Labastie et J.-M. L'Hermite*

Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité (UMR 5589, CNRS - Université de Toulouse, UPS), IRSAMC, Toulouse, France

La mesure de la capacité calorifique des agrégats en fonction de leur température permet de caractériser la transition de phase solide-liquide. Récemment, des résultats de mesure de capacité calorifique ont été publiés sur les agrégats d'eau chargés négativement [1] et protonés [2].

La méthode que nous avons développée à Toulouse permet de mesurer la capacité calorifique d'agrégats [3]. Notre dispositif expérimental nous permet d'étudier avec la même technique aussi bien les espèces chargées positivement que négativement.

Nous avons appliqué cette méthode aux agrégats d'eau protonés  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  et déprotonés  $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ . La gamme de taille étudiée va de  $n=48$  à 70.

[1] C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, and B. v.Issendorff, Phys. Rev. Lett. 103, 073401 (2009)

[2] M. Schmidt and B. von Issendorff, J. Chem. Phys. 136, 164307 (2012)

[3] F. Chirot, P. Feiden, S. Zamith, P. Labastie, and J.-M. L'Hermite, J. Chem. Phys. 129, 164514 (2008)



## **Influence de la température sur la localisation des charges dans des clusters multiplement chargés et dynamique d'évaporation de ces clusters.**

*David Bonhommeau<sup>1</sup>, Riccardo Spezia<sup>2</sup>, Vasileos Tatsis<sup>2</sup>, Marie-Pierre GAIGEOT<sup>2,3</sup>*

*1 GSMA CNRS UMR7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France*

*2 LAMBE Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMRCNRS  
8587, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand,  
Bat. Maupertuis, 91025 Evry, France*

*3 Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France*

*david.bonhommeau@univ-reims.fr, mgaigeot@univ-evry.fr*

La question de la localisation des charges dans des clusters typiquement formés dans les expériences d'électrospray en spectrométrie de masse (ESI-MS) est d'importance pour comprendre non seulement la structure de ces systèmes mais aussi leurs propriétés d'évaporation le long de la plume électrospray.

Nous modélisons des clusters modèles de type Lennard-Jones et multiplement chargés  $AN_n^+$  (composés de  $N$  particules dont  $n$  sont chargées,  $N=55$  à  $1169$  dans les études présentées) par simulations de Monte-Carlo avec Parallel Tempering. Nous obtenons les propriétés de changement de phases de ces clusters (passage de la phase solide à la phase liquide) en fonction de la température et de la charge totale portée par ces clusters. Du point de vue structural, nous montrons que suivant la température de ces clusters, la localisation des particules chargées, à la surface *versus* à l'intérieur de l'agrégat, diffère drastiquement. En particulier, l'occupation des sites de surface de ces agrégats à température finie est rarement obtenue, contrairement à la vision idéale obtenue à  $T=0K$ . Nous avons également caractérisé des propriétés de comportement électrique de ces clusters multiplement chargés, en termes de sphères électriques conductrices en surface ou en volume.

Nous modélisons également la dynamique d'évaporation de ces clusters une fois la limite de stabilité franchie (limite de Rayleigh), et mettons en évidence des phénomènes de fission et d'explosion coulombienne qui dépendent non seulement de la charge totale initiale des agrégats et de la limite de Rayleigh, mais également de la température.

D.A. Bonhommeau, R. Spezia, M.-P. Gaigeot

Charge localization within multiply-charged clusters: Some insights into electrospray droplets  
J. Chem. Phys. 136:184503 (2012)

M.A. Miller, D.A. Bonhommeau, C.J. Heard, Y. Shin, R. Spezia, M.-P. Gaigeot

Structure and stability of charged clusters.

J. Phys. Cond. Matt. 24:284130 (2012)

## Modelling Coulomb explosions of double ionized small biomolecules

*P. Lopez-Tarifa<sup>1</sup>, M.-A. Hervé du Penhoat<sup>2</sup>, M-P Gaigeot<sup>3</sup>,  
R.Vuilleumier<sup>4</sup>, I. Tavernelli<sup>1</sup>, M. Alcami<sup>5</sup>, F. Martin<sup>5</sup>, and M-F Politis<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*EPFL-BCH, CH-1015 Lausanne, Switzerland*

<sup>2</sup>*IMPMC UMR-CNRS 7590, Université P & M Curie, Boucicaut, F-75000 Paris, France*

<sup>3</sup>*LAMBE, UMR-CNRS 8587, Université d'Evry val d'Essonne, F-91025 Evry, France*

<sup>4</sup>*Département de Chimie, ENS, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris, France*

<sup>5</sup>*Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

Nowadays, swift heavy ion beams have become a successfully alternative to traditional X-Ray radiation for cancer treatment. Their high energy loss region (Bragg peak) allows to target the maximum deposited energy at a selected body depth. Unfortunately, the chemical species resulting from the irradiation, which might lead to the cell death, cannot be established by experiments since these processes occur in a very short time scale ( $\approx 1 - 100$  fs).

Molecular Dynamics (MD) simulations have demonstrated to be a well suited tool to unravel such mechanisms, however, so far only a few studies have focused on these primary processes [2, 3]. In the present work we apply a combination of Time-Dependent Density Functional theory and Born-Oppenheimer MD methods to investigate the fragmentation of doubly-charged biomolecules arisen from inner shell ionizations.

The talk will be mainly focused on our theoretical results obtained for double ionizations of uracil in gas phase. As we will see, orbitals of similar energy and/or localized in similar bonds can lead to very different fragmentation patterns, showing the importance of the intramolecular chemical environment. These results are in good agreement with experimental data of 100 keV protons collisions [4]. Same ionizations have been also carried out in liquid. The study has allowed us to investigate not only the role of water in the fragmentation processes but also to check what happens when the ionization is produced in a surrounding water molecule of uracil (indirect effect of radiation)[5]. Preliminary study of pyrimidine<sup>2+</sup> fragmentation generated by Auger photoelectron-ion experiments will be also presented [6,7].

[1] H. E. Johns and J. R. Cunningham, Springfield, IL (1983)

[2] Gaigeot M.-P. et al, J. Phys. B 40, 1 (2007)

[3] Tavernelli I. et al, Chem. Phys. Chem, 9, 2099 (2008)

[4] López-Tarifa P. et al. Phys. Rev. Lett.. 107, 023202 (2011)

[5] Gaigeot M.-P. et al, Mut. Res. Rev. 704, 45 (2010)

[6] L. Storchi, et al., J.Chem. Phys, 129,154309 (2008)

[7] P. Bolognesi et al. poster presentation ICPEAC (2009)

## Contrôle conformationnel induit par l'hydratation en jet supersonique

A. Bouchet<sup>1</sup>, M. Broquier<sup>1,2</sup>, J. Altnöder<sup>3</sup>, A. Zehnacker<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ISMO CNRS Université Paris Sud

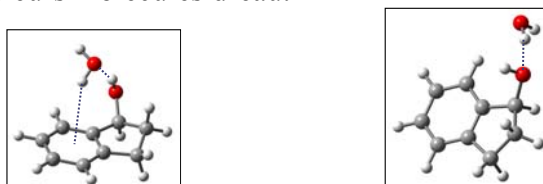
<sup>2</sup> CLUPS Université Paris Sud

<sup>2</sup> Institut für physikalische Chemie Universität Göttingen

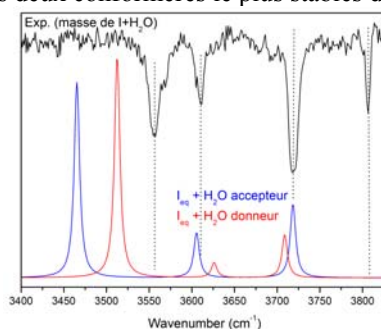
Notre équipe étudie des chromophores chiraux dérivés de l'indane<sup>1,2</sup> en jet supersonique, par spectroscopie laser (spectroscopie électronique par REMPI et spectroscopie vibrationnelle par double résonance IR-UV), couplée à des calculs de chimie quantique. Nous avons en particulier étudié l'utilisation de ces chromophores dans le cadre de la reconnaissance chirale en formant leurs complexes avec les deux énantiomères de molécules chirales à discriminer.

Ces molécules sont très flexibles et existent sous plusieurs conformations dans des conditions de jet supersonique. L'étude de leurs hydrates permet de comprendre comment l'hydratation modifie la préférence conformationnelle de ces molécules flexibles<sup>3</sup> et apporte des informations sur les mécanismes de refroidissement dans le jet<sup>4</sup>.

Nous montrerons sur l'exemple du 1-indanol un exemple de stabilisation spécifique d'un conformère par l'hydratation, et un exemple d'isomérisation du chromophore isolé, dans la zone de collisions du jet, pour laquelle nous proposerons un mécanisme. Enfin, nous discuterons de la nature séquentielle ou concertée du mécanisme d'agrégation pour les hydrates comprenant plusieurs molécules d'eau.



Géométrie des deux conformères le plus stables du monohydrate



Comparison entre les spectres vibrationnels expérimentaux et calculés

(1) Le Barbu-Debus, K.; Broquier, M.; Mahjoub, A.; Zehnacker-Rentien, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 7589.

(2) Mahjoub, A.; Chakraborty, A.; Lepere, V.; Le Barbu-Debus, K.; Guchhait, N.; Zehnacker, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 5160.

(3) Le Barbu-Debus, K.; Sen, A.; Broquier, M.; Zehnacker, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13985.

(4) Sohn, W. Y.; Kim, M.; Kim, S. S.; Park, Y. D.; Kang, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, DOI: 10.1039/c0cp02592e.

(5) A. Bouchet, M. Broquier, J. Altnöder, A. Zehnacker. En cours de rédaction.

## Discrimination chirale dans les polyphénylalanines isolées ou complexées

Valéria LEPERE<sup>a</sup>, Anne ZEHACKER-RENTIEN<sup>a</sup>, Aude BOUCHET<sup>a</sup>, Debora SCUDERI<sup>b</sup>, Fabien CHIROT<sup>c</sup>, Luke MACALEESE<sup>d</sup>, Philippe DUGOURD<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay (ISMO), Univ Paris-Sud, UMR 8214, Orsay, F-91405 ; CNRS, Orsay, F-91405, [valeria.lepere@u-psud.fr](mailto:valeria.lepere@u-psud.fr)

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Univ Paris-Sud, UMR 8000, Orsay, F-91405 ; CNRS, Orsay, F-91405

<sup>c</sup> Institut des Sciences Analytiques, Univ Claude Bernard Lyon 1, UMR 5180, Villeurbanne, F-69622 ; CNRS, Villeurbanne, F-69622

<sup>d</sup> CNRS, Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM), UMR 5579, Villeurbanne, F-69622 ; Univ Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, France

### Résumé :

Les polyphénylalanines telles les diphenylalanines et les tétraphénylalanines présentent plusieurs centres chiraux que nous pouvons moduler en L ou en D pour étudier leurs propriétés. Les processus de discrimination chirale reposent sur la formation de complexes formés entre molécules chirales, neutres<sup>1</sup> ou ioniques<sup>2</sup>. L'étude de ces polyphénylalanines isolées ou leurs dimères formés à partir d'une source Electrospray a été réalisée grâce à plusieurs méthodes.

Les premiers résultats issus d'une expérience de spectrométrie de masse couplée à une mobilité ionique ont été obtenus grâce à une collaboration avec une équipe de l'université de Lyon. Ces expériences rendent compte des temps de diffusion au travers d'un tube de mobilité ionique, ces temps étant directement reliés à la section efficace de collision des complexes diastéréoisomères<sup>3</sup>. Nous espérons ainsi mettre en évidence des structures différentes (hélice<sup>4</sup> ou autres...) en fonction des séquences des centres chiraux des polyphénylalanines isolées ou complexées.

La photodissociation multi-photonique infrarouge IRMPD couplée à un piège à ions a été utilisée pour étudier ces mêmes systèmes grâce à une collaboration avec une équipe du LCP d'Orsay. Plusieurs voies de fragmentation sont observées.

Enfin des calculs *ab initio* sont menés en parallèle pour identifier les structures les plus stables pour ces systèmes.

### Références :

- <sup>1</sup> A. Zehnacker and M. A. Suhm, *Angewandte Chemie-International Edition* **47** (37), 6970 (2008).
- <sup>2</sup> M. Speranza, M. Satta, S. Piccirillo, F. Rondino, A. Paladini, A. Giardini, A. Filippi, and D. Catone, *Mass Spectrometry Reviews* **24**, 588 (2005).
- <sup>3</sup> A. Mie, M. Jornten-Karlsson, B. O. Axelsson, A. Ray, and C. T. Reimann, *Analytical Chemistry* **79** (7), 2850 (2007).
- <sup>4</sup> R. Sudha and M. F. Jarrold, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (23), 11777 (2005).

## Etude du dépôt d'énergie dans un système biomoléculaire complexe suite à l'interaction avec des ions de basse énergie

*S. Maclot<sup>1</sup>, L. Adoui<sup>1</sup>, M. Alcamê<sup>1</sup>, M. Capron<sup>1</sup>, J.-Y. Chesnel<sup>1</sup>, S. Díaz-Tendero<sup>2</sup>, A. Domaracka<sup>1</sup>, F. Martín<sup>2</sup>, A. Méry<sup>1</sup>, J.-C. Pouilly<sup>1</sup>, J. Rangama<sup>1</sup>, P. Rousseau<sup>1</sup> et B. A. Huber<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> CIMAP (UMR 6252, CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Basse-Normandie), Boulevard Henri Becquerel, BP5133, F-14070 Caen Cedex 5, France*

*<sup>2</sup> Departamento de Química, Módulo 13 Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, Espagne*

Avec les avancées des traitements du cancer utilisant des faisceaux d'ions (proton- et hadron-thérapie) [1], l'étude de l'interaction entre des particules ionisantes et des molécules d'intérêt biologique connaît un développement important afin de comprendre les processus fondamentaux intervenant à l'échelle moléculaire. Les dommages induits par irradiation des tissus biologiques peuvent notamment se traduire par la rupture de certaines liaisons au sein de systèmes biomoléculaires complexes. La quantité d'énergie déposée dans le système détermine les différentes liaisons pouvant rompre, il est donc de première importance d'avoir une vision claire des processus énergétiques mises en jeu lors de l'interaction.

Ce travail a donc pour objectif d'étudier l'irradiation d'acides aminés en phase gazeuse avec des ions multichargés de basse énergie, et d'obtenir une détermination complète de la dynamique de fragmentation de ces systèmes moléculaires complexes afin d'accéder aux différentes énergies cinétiques des fragments. Finalement, avec l'aide de calculs théoriques de chimie quantique, il est possible d'avoir une estimation de l'énergie transférée au système. Dans ce travail, l'intérêt a été plus spécifiquement porté sur la dynamique de fragmentation de la glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), le plus simple des acides aminés, aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. La fragmentation de cette molécule induite par des ions multichargés a déjà fait l'objet d'une précédente étude en spectrométrie de masse [2].

L'étude détaillée de la dynamique de fragmentation est rendue possible grâce aux mesures en coïncidence. Par cette méthode, il est possible de déterminer l'état de charge de la molécule avant fragmentation et ainsi de lever l'ambiguïté sur l'identification des différentes voies de dissociation [3]. Dans le cas d'événements pour lesquels exactement deux fragments chargés sont détectés, une carte de coïncidences peut être tracée révélant les corrélations entre fragments, par exemple dans le cas de la dissociation du dication. Une méthode d'analyse de ces événements nous permet d'obtenir des distributions d'énergie cinétique pour certaines voies particulières de dissociation et ainsi de donner, par le biais du calcul, une estimation de l'énergie déposée dans le système.

### *Références :*

- [1] M. Durante and J. S. Loeffler, "Charged particles in radiation oncology", *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **7**, pp 37 (2010).
- [2] S. Maclot et al., "Ion-Induced Fragmentation of Amino Acids: Effect of the Environment", *ChemPhysChem* **12**, pp 930 (2011).
- [3] M. Capron et al., "A multicoincidence study of fragmentation dynamics in collision of  $\gamma$ -aminobutyric acid with low energy ions", *Chem. Eur. J.* **18**, pp 9321 (2012).

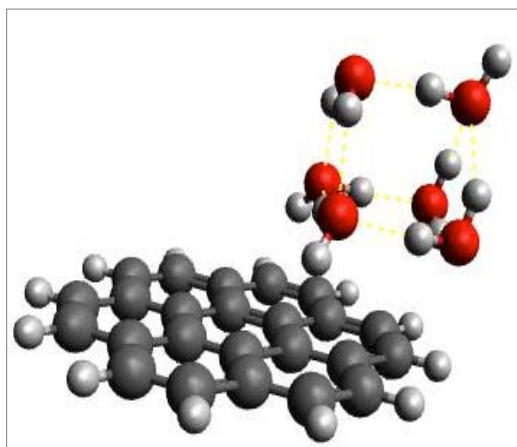
## Dynamique et spectroscopie IR d'agrégats d'eau adsorbées sur des molécules carbonées (PAH): propriétés conformationnelles, mobilité et isomérisation

A. Simon<sup>1</sup>, M. Rapacioli<sup>1</sup>, J. Mascetti<sup>2</sup> and F. Spiegelman<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques, IRSAMC, CNRS et Université de Toulouse (UPS)

<sup>2</sup> Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, Université de Bordeaux I et CNRS.

La structure et la dynamique d'agrégats d'eau ou de glaces en interaction avec des molécules carbonées présentent un intérêt fondamental en astrophysique et en physico-chimie atmosphérique. La spectroscopie IR de tels systèmes est étudiée en particulier dans des matrices cryogéniques. Cette contribution présente des résultats comparés de dynamique moléculaire classique Born-Oppenheimer pour des agrégats d'eau isolés et pour des agrégats d'eau en interaction avec des molécules carbonées (benzène, coronène). La structure électronique est décrite dans l'approximation Density Functional Tight Binding (DFTB), qui donne des résultats pour les agrégats d'eau isolés en bon accord avec les calculs *ab initio* et dont la combinaison avec la dynamique moléculaire classique est très efficace, permettant des statistiques de simulation importantes. La spectroscopie IR à température finie est déterminée par la fonction d'autocorrélation des moments dipolaires électriques, au delà de l'approximation harmonique. Cette contribution discutera (1) la stabilité des isomères avec la température, (2) les processus de mobilité et d'isomérisation, (3) la comparaison entre agrégats d'eau libre et agrégats en interaction avec une molécule carbonée, (4) la signature par spectroscopie IR de cette dynamique. Les possibilités d'extension vers un traitement quantique seront évoquées.



Références : A. Simon, M. Rapacioli J. Mascetti and F. Spiegelman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6771 (2012); *ibidem to be published*

## Structure, Dynamical Coordination and IR spectra of a hydrated divalent transition metal ion : $\text{Zn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$

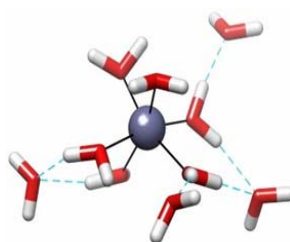
*J. Chandramohan,<sup>1</sup> G. Ohanessian,<sup>1</sup> C. Clavaguéra<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, Department of Chemistry, Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau Cedex (France)*

Nowadays, zinc solvation and its coordination behavior is of large interest in the bioinorganic chemistry field, for example in the activation of certain proteins and metalloenzymes<sup>1-3</sup>. Structure, dynamical coordination and IR spectra of the zinc divalent cation will be presented using polarizable molecular dynamics (MD). The zinc cation coordination has previously been studied using gas phase experiments and theoretical methods<sup>4-5</sup>. The main conclusion was that  $\text{Zn}^{2+}$  has a primary hydration sphere of five and an average coordination number (CN) less than six. These results contrast with the well-established mean CN around 6 in the aqueous phase<sup>3</sup>.

We provide quantitative values of CN of  $\text{Zn}^{2+}$  at various temperatures for water clusters growing from 6 to 216 water molecules, and we describe how transitions in the coordination depend upon temperature. For small complexes ( $n = 6 - 10$ ), the mean CN depends on the starting conformation in the 200 – 300 K temperature range. At 300 K, several transitions are possible between the 5 and 6 coordination whatever the starting conformation. Increasing the size of the cluster ( $n = 6$  to 216), the mean CN is quantitatively established to be more and more close to 6. Temperature dependent IR spectra are obtained from polarizable MD simulations to highlight the importance of water dynamics. A detailed analysis shows that at higher temperature, both free OH stretching bands are broader and that the asymmetric mode has higher relative integrated intensity, indicating that a second population of structures is present with a water molecule in a second solvent shell.

$\text{Zn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (6+4\_2AA\_2A)



- (1) Spiro, T.G. Zinc enzymes; J. Wiley: New York, **1983**.
- (2) Kimura, E. Pure Appl. Chem. **1993**, 65, 355.
- (3) Richens, D.T. The Chemistry of Aqua Ions ; John Wiley and Sons, Inc: New York, **1997**.
- (4) Theresa E. Cooper, Jeremy T. O'Brien, Evan R Williams, P. B. Armentrout; *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 12646-12655.
- (5) Jeremy T O'Brien, and Evan R Williams; *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 14612–14619.

## Dynamique de photodissociation de petits peptides contenant la tyrosine

*C. Dehon, S. Soorkia, M. Pedrazzani, B. Lucas, M. Barat and J.A. Fayeton*

*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ISMO - UMR 8214, Bât. 351,  
Université Paris-Sud 11, F-91405 Orsay, France*

La spectrométrie de masse s'appuie sur l'observation et l'interprétation de profils de fragmentation d'un analyte afin de permettre son identification et de caractériser sa structure à partir des différents ions formés. Plusieurs techniques comme la CID, l'IRMPD ou l'ECD, sont couramment utilisées pour fragmenter les molécules. Plus récemment, le rayonnement UV a été utilisé pour étudier la photodissociation de peptides en phase gazeuse (UPVD) (Reilly 2009, Talbot *et al.* 2005). Le dispositif expérimental Arc-En-Ciel (Lepere *et al.* 2007) permet l'étude de la dynamique de photo-fragmentation UV d'espèces protonées produites par une source électrospray. Ce montage expérimental présente l'avantage de détecter chaque fragment ionique en coïncidence avec les fragments neutres. Pour chaque événement, la masse et les positions spatiales et temporelles des fragments ioniques et neutres sont déterminés et analysés en coïncidence. Ces données nous donnent accès à la séquence et au temps de fragmentation pour chaque voie de dissociation. Après l'étude des peptides modèles (séquence de deux ou trois acides aminés) contenant le Tryptophane (Perot *et al.* 2010, Lucas *et al.* 2008), nous nous sommes intéressés aux mêmes systèmes en remplaçant le chromophore UV Tryptophane par la Tyrosine. Les résultats nous ont permis de caractériser le profil de fragmentation de ces peptides et de mettre en évidence certaines spécificités de la Tyrosine. Par exemple, le mécanisme proposé pour la rupture de la liaison C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> dans le tryptophane (Lucas *et al.* 2008) est aussi applicable à la tyrosine. Ce mécanisme est induit par un transfert concerté d'électron et de proton sur le groupement carbonyle. Lors de la séparation des fragments la charge se retrouve sur le fragment de potentiel d'ionisation le plus bas qui est la chaîne peptidique dans le cas de la Tyrosine. Des calculs ont été effectués sur plusieurs systèmes pour compléter les données expérimentales.

- Reilly, J. P. (2009) Ultraviolet photofragmentation of biomolecular ions. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 425-447.
- Talbot, F. O., T. Tabarin, R. Antoine, M. Broyer & P. Dugourd (2005) Photodissociation spectroscopy of trapped protonated tryptophan. *Journal of Chemical Physics*, 122, 5.
- Lepere, V., B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, V. J. Picard, C. Juvet, P. Carcabal, I. Nielsen, C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire & A. Fujii (2007) Comprehensive characterization of the photodissociation pathways of protonated tryptophan. *Journal of Chemical Physics*, 127, 11.
- Lucas, B., M. Barat, J. A. Fayeton, M. Perot, C. Juvet, G. Gregoire & S. B. Nielsen (2008) Mechanisms of photoinduced C(α)-C(β) bond breakage in protonated aromatic amino acids. *Journal of Chemical Physics*, 128, 7.
- Perot, M., B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton & C. Juvet (2010) Mechanisms of UV Photodissociation of Small Protonated Peptides. *Journal of Physical Chemistry A*, 114, 3147-3156.



## **Contrôle et mesure de la température de molécules d'intérêt biologique protonées par spectroscopie UV-Visible**

*S. Soorkia,<sup>1</sup> M. Broquier,<sup>1,2</sup> B. Lucas,<sup>1</sup> C. Dedonder-Lardeux,<sup>3</sup> C. Jouvet,<sup>3</sup> et G. Grégoire<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, UMR 8214, Université Paris-Sud, 91405 Orsay*

<sup>2</sup>*Centre Laser de l'Université Paris-Sud, LUMAT FR 2764, Université Paris-Sud, 91405 Orsay*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, UMR 7345, Université de Provence Aix-Marseille, 13331 Marseille*

<sup>4</sup>*Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse*

La nébulisation électrospray (ESI) et la désorption par laser (MALDI) sont des méthodes performantes et ont révolutionné les techniques d'analyses notamment dans le domaine de l'étude des protéines, d'analyse de traces et de la pharmacologie. Une des applications courantes est l'identification des espèces par spectrométrie de masse. Pour cela, il faut fournir de l'énergie à l'espèce parente (chauffage) et cela se fait par des méthodes très empiriques pour lesquelles la distribution d'énergie interne n'est pas connue ni mesurée. Ce chauffage varie d'une expérience à l'autre. Donc, le seuil de fragmentation qui pourrait être une méthode d'analyse n'est pas employé car il est dépendant fortement du montage. Nous développons actuellement un ensemble d'étalons en température qui permettra de déterminer de manière univoque la distribution d'énergie interne d'une source ou d'un piège à ions en utilisant pour cela la spectroscopie électronique de molécules protonées. Le montage expérimental, en cours de développement, comprend une source électrospray couplée à une trappe à ion (trappe de Paul ou trappe 22 pôles) refroidie par un cryostat à une température voisine de 10 K avec une détection par spectrométrie de masse à temps de vol. Les résultats préliminaires des expériences de photofragmentation UV d'ions d'intérêt biologiques piégés seront présentés.

## Etude structurale en phase gazeuse de biomolécules par spectroscopie IRMPD, mobilité ionique et ECD.

*T.N Le,<sup>1</sup> F. Lecomte,<sup>1</sup> B. Manil,<sup>1</sup> N. Nieuwjaer,<sup>1</sup> G. Grégoire,<sup>1</sup> C. Desfrancois,<sup>1</sup>  
F. Chirof,<sup>2</sup> P. Dugourd<sup>2</sup>, G. Van der Rest<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup>LPL, Université Paris 13, Villetaneuse

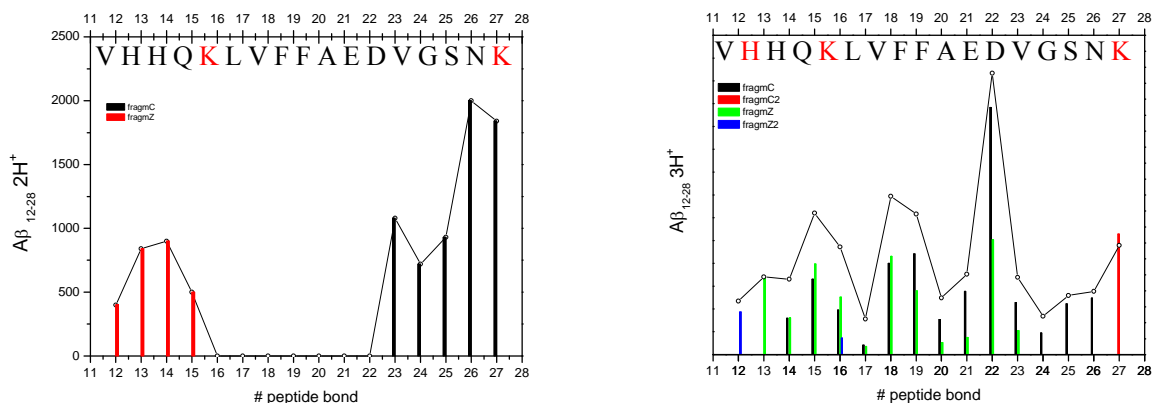
<sup>2</sup>LASIM, Université Lyon I, Villeurbanne

<sup>3</sup>LCP, Université Paris 11, Orsay

<sup>4</sup>DCMR, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Les études des systèmes biomoléculaires complexes posent de nouveaux challenges tant expérimentaux que théoriques. Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Ph. Dugourd (LASIM) et G. Van der Rest (DCMR-LCP), nous avons ainsi proposé de coupler trois techniques expérimentales complémentaires, la spectroscopie IR, la spectrométrie de mobilité ionique et la dissociation induite par attachement d'électron ECD pour caractériser la structure des biomolécules. L'expérience de mobilité ionique nous donne accès aux paramètres structuraux globaux du système (par exemple la structure secondaire de peptide), alors que la spectroscopie IR nous permet de sonder plus précisément les interactions (de type liaisons hydrogènes) intra et inter moléculaires. L'ECD est une technique de fragmentation de peptides multiprotonés induite par attachement d'un électron surnuméraire qui induit des fragmentations spécifiques (de type c/z) au niveau de la liaison C<sub>α</sub>-N de la chaîne peptidique. L'originalité de cette étude porte sur l'analyse de la distribution des fragments c/z obtenus en ECD [1-2] en relation avec les informations structurales obtenues par mobilité et IRMPD.

Nous illustrons cette approche sur les peptides amyloïdes Aβ<sub>12-28</sub> deux et trois fois chargés. Bien que ces peptides soient étudiés à température ambiante où une grande hétérogénéité conformationnelle est attendue, la distribution des fragments c/z est structurée et totalement différente suivant la charge du peptide, suggérant des structures différentes mais bien définies pour les deux états de charges.



*Distribution des fragments c/z (ECD) en fonction de l'état de chargé de Aβ<sub>12-28</sub>.*

[1] N. C. Polfer, K. F. Haselmann, P. R. R. Langridge-Smith and P. E. Barran, *Molecular Physics* 103 (2005) 1481.

[2] H. Ben Hamidane, H. He, O. Y. Tsybin, M. R. Emmett, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall and Y. O. Tsybin, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 20 (2009) 1182.

## **Photoionization / Mass Spectrometry Detection for Kinetic Studies of Neutral – Neutral Reactions at low Temperature: Development of a new apparatus**

*M. Capron<sup>1</sup>, A. Benidar<sup>1</sup>, L. Biennier<sup>1</sup>, G. Garcia<sup>2</sup>, I. Sims<sup>1</sup>, L. Nahon<sup>2</sup> and S. Le Picard<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> : *Université Rennes 1, Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS 6251 - Bât. 11 A, B, C  
263 av. Général Leclerc 35042 Rennes cedex France*

<sup>2</sup> : *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48, 91192 GIF-sur-YVETTE CEDEX*

Résumé :

Le projet ANR CRESUSOL débuté au premier janvier 2012 doit permettre de coupler la technique CRESU<sup>[1]</sup> (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) avec le faisceau synchrotron délivré par l'installation SOLEIL. La réalisation d'un tel projet permettrait une avancée scientifique indéniable dans le domaine de la chimie du milieu interstellaire (et plus largement dans le domaine de la cinétique chimique réactive), mais elle passe par la levée d'un certain nombre de verrous essentiels.

Le poster présenté ici s'intéresse en particulier à l'un des aspects de la mise en place du dispositif : la détection. Cette dernière est basée sur un spectromètre de masse par temps de vol fonctionnant en mode continu<sup>[2,3]</sup> qui devra s'adapter au mieux aux exigences d'un tel projet. Une géométrie réaliste, l'ionisation après l'écorçage de l'écoulement supersonique ou encore la saturation du détecteur constituent autant d'exemples de problèmes à résoudre sans limiter la résolution du dispositif.

Références :

[1] : I. R. Sims et al, *Journal of Chemical Physics*, **100**, 4229 (1994)

[2] : W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955)

[3] : G. A. Garcia et al, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 053302 (2005)

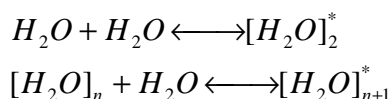
# Cinétique de formation du dimère d'eau par couplage des techniques

## CRESU – Spectrométrie de masse à temps de vol.

*V. Y. Roussel, M. Capron, L. Biennier, S. D. Le Picard*

*Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Université de Rennes 1.*

L'eau est une molécule omniprésente dans notre environnement, mais également dans notre atmosphère. La compréhension des phénomènes physico-chimiques tels que la solvatation, la formation d'agrégats et d'aérosols dans l'atmosphère requièrent une bonne connaissance de la nucléation homogène de l'eau. La dimérisation constitue la toute première étape de ce processus où deux molécules de structures similaires sont fortement rapprochées par des interactions intermoléculaires, sans former de liaisons chimiques, conduisant ensuite à la formation d'agrégats de plus grandes tailles et à la condensation.



L'étude menée au sein de l'institut de Physique de Rennes, consiste à mesurer pour la première fois, la constante de vitesse de la formation du dimère d'eau par écoulement CRESU<sup>1</sup> (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme). Les écoulements supersoniques générés par cette technique reposent sur la mise en mouvement d'un gaz neutre (argon, hélium, azote), entre un réservoir à haute pression et une chambre basse pression à travers une tuyère de Laval. Le gaz est très fortement refroidi (températures comprises entre 10 et 300 K), permettant l'étude de cinétique chimique.

Le principal objectif de cette étude est de réaliser la première mesure du coefficient de vitesse de dimérisation de l'eau, ainsi que la cinétique des premières étapes de sa nucléation homogène<sup>2</sup>, et cela sur une gamme de températures s'étendant potentiellement de 20 à 300 K. Les agrégats d'eau sont formés dans l'écoulement CRESU tandis que la cinétique est mesurée par ionisation électronique et spectrométrie de masse<sup>3</sup>.

Nous observons à présent le dimère de l'eau<sup>4</sup> mais également un certain nombre de ses oligomères, Ceci va nous permettre de débiter les mesures de cinétique très prochainement.

### **Bibliographie :**

<sup>1</sup> B. R. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette, and P. Gaucherel, *Study of the reactions  $N_2^+ + 2 N_2 \sim N_4^+ + N_2$  and  $O_2^+ + 2 O_2 \sim O_4^+ + O_2$*

*from 20 to 160 K by the CRESU technique, Journal of Chemical Physics, 1984, 80(10): p4915-4921.*

<sup>2</sup> F.F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory; The Pretransition Theory of Vapor Condensation, Supplement I: Advances in Theoretical Chemistry* (Academic Press, New York, 1974).

<sup>3</sup> W. C. Wiley & I. H. McLaren, *Time of Flight Mass Spectrometer with improved resolution*, *The Review of Scientific Instrument*, 1955, 26, 12, p1151-1157

<sup>4</sup> Blithe E. Rocher-Casterline, Lee C. Ch'ng, Andrew K. Mollner & Hanna Reisler, *Communication: Determination of the bond dissociation energy ( $D_0$ ) of the water dimer,  $(H_2O)_2$ , by velocity map imaging*, *The Journal of Chemical Physics*, 134, 211101 (2011).