

Température et spectroscopie vibrationnelle de molécules et complexes moléculaires en phase gazeuse. Approches DFT-MD pour l'IR-MPD et l'IR-PD.

Marie-Pierre GAIGEOT

*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*

*& Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France
mgaigeot@univ-evry.fr <http://mpgaigeot-research.fr>*

Nous proposons de faire un point sur les simulations de dynamique moléculaire dans la représentation DFT (Fonctionnelle de la Densité), DFT-MD, et leurs applications à la spectroscopie vibrationnelle IR-MPD (InfraRed Multi Photon Dissociation) et IR-PD (InfraRed Photon Dissociation) de peptides isolés et de clusters ioniques dans le cadre plus spécifique des effets de température sur les structures, dynamiques et signatures vibrationnelles.

Dans ce cadre, nous présenterons deux séries de travaux de simulations :

1- pour la spectroscopie IR-MPD de la série des peptides d'alanine protonés, et montrerons comment la température de ces systèmes lorsqu'ils sont formés et sondés dans les expériences IR-MPD influe sur les structures de ces systèmes.

2- pour la spectroscopie IR-PD de clusters $\text{Li}^+(\text{eau})_{3,4}$ et comment la modélisation directe de ces expériences (collisions à température finie) permet de comprendre pourquoi des conformations de haute énergie peuvent être formées et trappées (dans les conditions du set-up expérimental du Groupe Lisy aux USA).

Nous ouvrirons la discussion sur le besoin de mesurer la température dans ces expériences. Les travaux présentés résultent de travaux théoriques réalisés par V. Brites, A. Cimas, A. Sediki, en collaboration avec les équipes expérimentales de L. Snoek (Oxford, UK), JP. Schermann et G. Grégoire (Paris13, France), J. Lisy (Urbana-Champaign, USA).

A. Sediki, L. C. Snoek, M.-P. Gaigeot, Intermolecular vibrational anharmonicities directly revealed from DFTbased molecular dynamics simulations of the Ala7H⁺ protonated peptide. *Int. J. Mass Spectrom.*, 308:281 (2011)

M.-P. Gaigeot, Theoretical spectroscopy of floppy peptides at room temperature. A DFTMD perspective: gas and aqueous phase. *Perspective/Review paper in Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:3336-59 (2010)

A. Cimas, T. D. Vaden, T. S. J. A. de Boer, L. C. Snoek, M.-P. Gaigeot, Vibrational spectra of small protonated peptides from finite temperature MD simulations and IRMPD spectroscopy. *J. Chem. Theory. Comput.*, 5:1068 (2009).

Modélisation du refroidissement conformationnel de molécules flexibles dans une détente supersonique

Yohan LOQUAIS, Eric GLOAGUEN, Michel MONS

Laboratoire Francis Perrin, URA 2453 CNRS, CEA Saclay, Bât. 522, 91191 Gif-sur-Yvette, France

La question de la population conformationnelle en phase gazeuse de molécules flexibles, c'est-à-dire de molécules présentant plusieurs conformations séparées par des barrières conformationnelles comparable à kT , est un sujet délicat car les distributions observées, notamment en jet supersonique, résultent d'un passage hors équilibre lors de la détente, définissant ainsi une température conformationnelle effective. Malgré l'ampleur prise par les études de molécules flexibles, notamment biologiques, en jet supersonique, cette question est bien souvent éludée, en dépit du fait que souvent ces études visent à déterminer les structures isolées les plus stables dans le but de valider le volet énergétique des calculs théoriques.

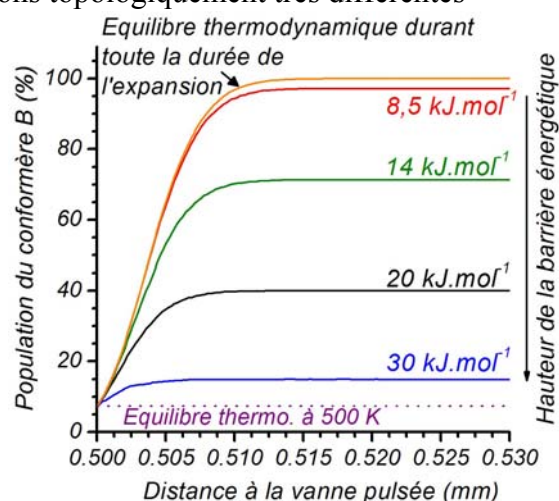
Notre groupe, dans des études récentes de petits peptides en phase gazeuse, a montré le rôle des effets entropiques dans la population conformationnelle,[1,2] soulignant le besoin de caractériser plus précisément la température conformationnelle finale associée.

Dans ce but et afin de comparer à l'expérience, nous avons cherché, à l'aide d'un modèle statistique de transfert d'énergie vibrationnelle dans les collisions, à modéliser, après moyenne sur un ensemble de trajectoires moléculaires, le refroidissement et les isomérisations subis durant la détente par les molécules, qu'elles soient vaporisées par désorption laser ou bien par simple chauffage.

Les résultats de ces modélisations, montrés sur une série de peptides modèles et dans des conditions de détente variées, ont permis de fournir des ordres de grandeurs relatifs aux processus mis en jeu (nombre de collisions efficaces, trajectoire dans la détente après désorption, températures finales) ainsi qu'une meilleure compréhension

- des processus de refroidissement et de relaxation conformationnelle,
- de la relation entre hauteurs de barrières et populations (et T) conformationnelles finales,
- du rôle l'entropie dans le cas de conformations topologiquement très différentes (repliées vs. étendues par ex.),
- du rôle des conditions de détente, notamment température initiale et pression.

Figure : Modélisation du refroidissement de Ac-Ala-Ala-O-CH₂-C₆H₅ désorbé par laser dans une détente d'Argon : Le rapport final de population des deux conformères est très sensible à la hauteur de la barrière énergétique les séparant. Plus cette dernière est élevée, plus l'inhibition des isomérisations arrive précocement dans la détente, et plus les abondances conformationnelles se rapprochent de celles issues des conditions de désorption (prises ici comme l'équilibre thermodynamique à 500 K).



[1] Gas phase folding of a two-residue model peptide chain: on the importance of an interplay between experiment and theory E. Gloaguen, B. de Courcy, J. P. Piquemal, J. Pilmé, O. Parisel, R. Pollet, H.S. Biswal, F. Piuzzi, B. Tardivel, M. Broquier, and M. Mons, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11860 (2010)

[2] Compact Folding of Isolated Four-Residue Neutral Peptide Chains: H-Bonding Patterns and Entropy Effects, R. J. Plowright, E. Gloaguen, and M. Mons, *ChemPhysChem* **12**, 1889 (2011)

Explorer les réactions entre espèces neutres en milieu contrôlé à basse température

L. Biennier

Institut de Physique de Rennes UMR CNRS 6251 - Université de Rennes 1

La difficulté majeure des études de cinétique de réaction entre espèces neutres à basse température réalisées au moyen d'un refroidissement cryogénique d'un gaz dans une cellule, est liée à la très faible pression de vapeur de la plupart des espèces, et donc leur propension à se condenser sous forme de liquides ou de glaces sur les parois de l'appareillage. Plus le refroidissement de la cellule est important, moins il reste de candidats pouvant être étudiés sous forme gazeuse.

Afin de répondre à cette problématique, notre équipe a développé une technique originale utilisant des réacteurs en écoulement sans paroi et permettant de travailler à très basse température (jusqu'à 5.8K) en phase gazeuse en condition de sursaturation importante (c'est à dire avec des pressions partielles largement supérieures à la pression de vapeur saturante). Il s'agit de la méthode CRESU (Cinétique de Réactions en Ecoulement Supersonique Uniforme)(1, 2). Cette technique est née d'une idée extrêmement simple: l'écoulement supersonique uniforme issu d'une tuyère de Laval constitue un réacteur en écoulement idéal pour l'étude de processus physico-chimiques (collisions réactives, relaxation rotationnelle, forme de raies spectrales) à basses et ultra-basses températures. Cet appareillage autorise des conditions d'expérimentation tout à fait inhabituelles permettant l'étude de la réactivité chimique en phase gazeuse à basses et ultra-basses températures avec des espèces facilement condensables. Un autre aspect essentiel de la technique est qu'elle permet de travailler dans des conditions d'équilibre thermodynamique local.

La méthode CRESU est aujourd'hui employée par plusieurs groupes nationaux et internationaux pour étudier la cinétique de réactions neutre-radical, et plus rarement radical-radical(3, 4). Récemment, cette méthode a été employée pour explorer la cinétique de dimérisation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (5) et de l'eau. Après avoir détaillé la méthode CRESU, je discuterai les derniers résultats et présenterai quelques perspectives, notamment concernant la détection des produits de réaction.

References

1. B. R. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette, P. Gaucherel, Study of the Reactions $N_2^+ + 2 N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$ and $O_2^+ + 2O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$ from 20 to 160 K by the Cresu Technique. *Journal of Chemical Physics* **80**, 4915 (1984).
2. I. R. Sims *et al.*, Ultra-Low Temperature Kinetics of Neutral-Neutral Reactions - the Reaction $CN+O_2$ Down to 26-K. *Journal of Chemical Physics* **97**, 8798 (1992).
3. D. Carty, A. Goddard, S. P. K. Köhler, I. R. Sims, I. W. M. Smith, Kinetics of the Radical-Radical Reaction, $O(^3P_J) + OH(X^2\Pi_O) \rightarrow O_2 + H$, at Temperatures down to 39 K. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 3101 (2005).
4. J. Daranlot *et al.*, Revealing Atom-Radical Reactivity at Low Temperature Through the $N + OH$ Reaction. *Science* **334**, 1538 (2011).
5. H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, I. R. Sims, B. R. Rowe, Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2962 (2010).

Photochimie du dimère de calcium sur agrégats d'hélium

M. Briant¹, C. Léonard², V. Brites^{2,3}, M.A. Gaveau¹ et J.M. Mestdagh¹

¹IRAMIS/SPAM, CEA-Saclay

²MSME, UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est Marne-la-Vallée

³LAMBE, UMR 8587 CNRS, Université d'Evry Val d'Essonne

Les agrégats de gaz rares peuvent être utilisés comme réacteurs chimiques ce qui permet d'étudier efficacement des processus physico-chimiques à l'échelle atomique et d'en connaître la stœchiométrie. Deux approches existent, l'une utilisant des agrégats de Van-der-Waals (argon, néon, etc.), l'autre des agrégats « quantiques » (hélium). La première a permis le développement de la technique CICR (Cluster Isolated Chemical Reaction [1]) dans notre laboratoire. La seconde a permis le développement de la technique HENDI (Helium Nanodroplet Isolation [2]) par le groupe de Scoles.

Depuis peu, le jet supersonique de notre dispositif expérimental a été modifié afin de pouvoir générer un jet d'agrégats d'hélium. Cette présentation portera sur la réactivité de Ca₂ avec N₂O sur agrégats d'hélium.

Les agrégats d'hélium sont formés par condensation dans un jet supersonique (conditions génératrices: T₀=10°K, P₀=9 bar, D_{*}=5 μm). La taille moyenne des agrégats est estimée à quelques milliers [3]. Après extraction par un écorceur, le jet d'agrégats d'hélium passe à travers un four contenant une faible pression de vapeur de calcium. Les atomes de calcium sont déposés sur les agrégats par capture collisionnelle. Ces atomes restent plutôt en surface de l'agrégat [4]. Si deux de ces atomes sont déposés sur l'agrégat, ils migrent et s'associent pour former Ca₂ car leur énergie d'association est plus élevée [5] que celle de l'agrégat (0.4°K)

Après le four, le jet d'agrégats poursuit sa trajectoire et croise un jet effusif de N₂O. Ces molécules peuvent être déposées sur l'agrégat par capture collisionnelle. Des agrégats contenant des atomes de calcium et des molécules de N₂O sont ainsi créés. Les deux réactifs présents sur un même agrégat devraient réagir et être à l'origine d'un signal de chimiluminescence dû à la formation de CaO. Hors aucun signal de chimiluminescence n'est observé lorsqu'un atome de calcium et une molécule de N₂O sont présents sur l'agrégat. Pourtant la réaction Ca+N₂O→CaO+N₂ est observée en phase gazeuse [6,7]. Ceci est probablement dû à une barrière réactionnelle inconnue jusqu'ici qui ne peut pas être surmontée à la température de l'agrégat d'hélium. Cependant une réaction chimiluminescente est observée mais faisant intervenir 2 atomes de calcium et 2 molécules de N₂O. Le spectre de chimiluminescence est attribué aux transitions d³Δ, D¹Δ → A¹Π, C³Σ⁺ → a³Π de CaO. Une simulation du spectre basée sur des calculs de potentiels *ab initio* [8] sera présentée et discutée. La dynamique de cette réaction sera également discutée lors de la présentation.

Références

- [1] J.M. Mestdagh, M.A. Gaveau, C. Gée, O. Sublemontier and J.P. Visticot, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16** (1997) 215.
- [2] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3592.
- [3] F. Stienkemeier and K.K. Lehmann, *J. Phys. B* **39** (2006) R127.
- [4] F. Stienkemeier, F. Meier and H. O. Lutz, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 10816.
- [5] T. Bouissou, G. Durand, M.-C. Heitz, and F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **113** (2010), 164317.
- [6] J.A. Irvin and P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 6178.
- [7] J.A. Irvin and P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 176.
- [8] H. Khalil, V. Brites, F. Le Quéré, C. Léonard, *Chem. Phys.* **386** (2011) 50

Réactivité d'ions contrôlée par leur énergie cinétique et interne

C. Romanzin¹ et C. Alcaraz¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000 CNRS-Univ. Paris-Sud, Orsay

Si la réactivité peut être contrôlée par la température des réactants et donc être étudiée en fonction de ce paramètre, une autre stratégie vise à préparer les réactants à des vitesses et dans des états d'excitation interne bien déterminés. Après moyennage sur une distribution d'états, cette méthode peut être équivalente à la 1^{ère}, mais surtout, elle peut servir à fournir des données pour comprendre la réactivité de systèmes hors-équilibre.

C'est la méthode que nous utilisons sur le dispositif CERISES [1] du LCP pour étudier des réactions ion-molécule dans lesquelles l'énergie cinétique et interne des ions parents sont contrôlées. Sur ce dispositif de type "Guided Ion beam" (Quadrupole-Octopole-Octopole-Quadrupole), on peut varier l'énergie de collision E_{CM} entre typiquement 0.05 et 10 eV et produire des cations par photoionisation VUV et les sélectionner dans des états électroniques et vibrationnels par coïncidence TPEPICO (Threshold PhotoElectron-PhotoIon COïncidence) ou par ionisation par champ PFI-MATI (Pulsed Field Ionisation–Mass Analysed Threshold Ionisation) à des résolutions de 5-10 meV ou qq cm^{-1} respectivement. Le rayonnement VUV (5-40 eV) utilisé est délivré par la ligne DESIRS [2] du synchrotron SOLEIL ou par la ligne laser VUV [3] du CLUPS (Centre Laser de l'Univ. Paris-Sud).

Les buts poursuivis sont doubles. Il s'agit de caractériser la dépendance avec les deux formes d'énergie des ions parents des sections efficaces absolues et des distributions de vitesse des ions produits mesurées pour : i. décrire le mécanisme réactionnel et ii. fournir des données aux modélisateurs de milieux complexes dans lesquels ces réactions sont importantes comme les flammes, les plasmas, le milieu interstellaire ou les ionosphères planétaires. Nos études concernent particulièrement la chimie de l'ionosphère de Titan.

Les systèmes étudiés mettent en jeu des espèces plus ou moins simples à mettre en phase gazeuse et à ioniser de manière contrôlée (par exemple N_2^+ , N^+ , O^+ , CH_3^+ , $C_2H_5^+$, ...) pour lesquelles des sources ont été développées telles que: i. un jet effusif, ii. un four thermo-régulé pour la vaporisation *in situ* dans la source de photoionisation d'espèces solides ou liquides peu volatiles, iii. un jet supersonique (espèces froides et agrégats), et iv. une source de radicaux du type pyrolyse-éclair (CH_3 , C_2H_5 , ...). Des développements de sources d'anions sont en cours.

1. C.Alcaraz, C.Nicolas, R.Thissen, J.Zabka & O.Dutuit "¹⁵N⁺ + CD₄ and O⁺ + ¹³CO₂ state-selected ion-molecule reactions relevant to the chemistry of planetary ionospheres", *J.Phys.Chem.A*, **108**(45), 9998-10009 (2004)
2. L.Nahon, N. de Oliveira, G. Garcia, J.-F.Gil, B.Pilette, O.Marcouillé, B.Lagarde & F.Polack, "DESIRS : a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL". *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 508-520 (2012)
3. C.Alcaraz, V.Carniato, F.Lecadre, P.Çarçal, M.Broquier, C.Dedonder-Lardeux & C.Jouvet, "Une ligne VUV au Serveur Laser du Centre Laser de l'Université Paris-Sud", in UVX 2008, Klisnick, A., Jacquemot, S. & Ruchon, T., Editors. 2009, EDP Science: Dourdan (France). p. 1-6., <http://dx.doi.org/10.1051/uvx/2009002>

Dynamique conformationnelle et transfert d'électron dépendants de la température dans un polypeptide en phase gazeuse

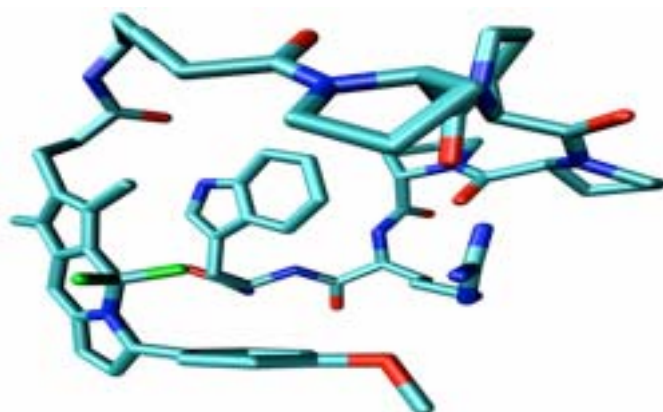
C. Clavaguéra,¹ D. Semrouni,¹ Gilles Ohanessian,¹ J. Parks²

¹ *Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau Cedex (France)*

² *Rowland Institute at Harvard, 100 Edwin H. Land Boulevard, Cambridge, MA 02142 (USA)*

Résumé :

La structure, la dynamique et l'énergétique du peptide protoné DyeX-(Pro)₄-Arg⁺-Trp (Figure ci-dessous), dans lequel "Dye" représente l'analogie du colorant BODIPY de tétraméthyl-rhodamine et X est un lien de type (CH₂)₅, ont été étudiées en utilisant une combinaison d'approches théoriques afin de fournir un cadre numérique pour l'interprétation des données d'extinction de fluorescence en phase gazeuse. Des simulations de dynamique moléculaire utilisant le champ de force de nouvelle génération AMOEBA ont été réalisés à partir d'un ensemble représentatif de conformations à différentes températures comprises entre 150 et 500 K. Les paramètres du champ de force ont été extraits à partir de calculs ab initio pour la partie colorant. De fortes interactions électrostatiques, de polarisation et de dispersion se combinent pour structurer ce peptide. Ces effets proviennent en particulier du champ électrique généré par la charge de l'arginine protonée et de plusieurs liaisons hydrogène pouvant être établies entre le lien X du colorant et le résidu Trp terminal. Cette conclusion est fondée à la fois sur l'analyse de toutes les structures générées dans les simulations de dynamique moléculaire et sur une analyse de la décomposition de l'énergie en mécanique classique et quantique pour une série de conformations très différentes. Le bon accord entre les structures AMOEBA et DFT ainsi que pour leurs énergies relatives renforce la fiabilité des résultats de dynamique moléculaire. L'analyse structurale des simulations à différentes températures révèle que la chaîne relativement rigide de polyproline permet à la chaîne latérale du colorant et au groupement indole du tryptophane d'adopter des conformations parallèles favorables au transfert d'électron. Cette analyse consolide un modèle dans lequel un transfert d'électron du tryptophane vers le colorant entraîne l'extinction de la fluorescence.



Chauffage Infrarouge de Nano-objets Individuels Piégés. Application aux Macropolymères et ADNs Megadalton

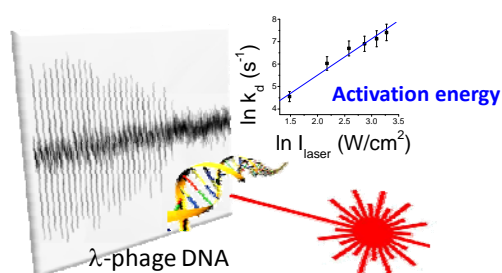
R. Antoine, T. Doussineau, F. Calvo, and P. Dugourd

*Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, UMR 5579
CNRS et Université Lyon I*

Résumé : Un nouveau montage expérimental permettant de mesurer simultanément la masse et la charge d'objets « megadalton » (macroions constitués de plusieurs dizaines de milliers d'atomes), produits par ionisation electrospray, vient d'être mis en œuvre. Ce montage utilise le principe de la détection de charge sur ion unique. Outre son fort potentiel analytique,¹ un piège électrostatique vient d'être récemment implémenté afin de réaliser des expériences de fragmentation sur ions uniques.²

Dans ce travail, nous avons couplé ce piège à un laser à CO₂ pour réaliser de la dissociation multiphotonique infrarouge (IRMPD) et ainsi déterminer l'énergie d'activation de dissociation unimoléculaire de macro-polymères et d'ADNs entiers. Des ions uniques sont stockés (en effectuant des aller-retour dans le piège) pendant plusieurs dizaines de millisecondes. Ces ions piégés sont alors irradiés par laser CO₂ et fragmentés par chauffage vibrationnel suite à une activation multiphotonique IR. La mesure de la charge de l'ion en fonction du temps permet de suivre la photodissociation. Après un temps d'induction où la charge de l'ion n'est pas modifiée, on peut observer une dissociation de l'ion où une perte graduelle et rapide de charge est observée (voir figure). L'énergie d'activation associée la photodissociation des macroions peut être déterminée dans la cadre d'une approche type-Arrhenius en analysant un grand ensemble de traces d'ions individuels afin de construire un histogramme de la fréquence de distribution de taux de dissociation.

Des résultats expérimentaux seront présentés sur des macropolymères synthétiques megadalton et des double brins d'ADN entiers (de la bactérie lambda-phage). Egalement les premiers résultats de modélisation statistique de polymères modèles utilisant des étapes chauffage/refroidissement, visant à reproduire les dynamiques de dissociation observées, seront présentés.



Exemple de trace d'un ion unique piégé permettant de suivre l'évolution de sa charge en fonction du temps.

1. Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Charleux, B., Direct Molar Mass Determination of Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects Using Electrospray-Charge Detection Mass Spectrometry. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, (3), 414-417.

2. Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Clavier, C.; Dagany, X.; Kerleroux, M.; Antoine, R.; Dugourd, P., Infrared Multiphoton Dissociation Tandem Charge Detection-Mass Spectrometry of Single Megadalton Electrosprayed Ions. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 084104.

Influence du projectile sur la température d'hydrocarbures aromatiques polycycliques après l'interaction avec des ions lents

*P. Rousseau,¹ H. Zettergren,² M. Gatchell,² F. Seitz,² S. Maclot,¹ A. Domaracka,¹
J.-Y. Chesnel,¹ A. Méry,¹ J. Rangama,¹ H. Cederquist,² L. Adoui,¹ B. A. Huber,¹*

¹*CIMAP, Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, F-14070 Caen cedex 5, France*

²*Department of Physics, Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Suède*

Résumé :

L'interaction entre des ions lents et des molécules est dominée par la capture électronique où un électron de la cible est transféré vers le projectile. Ce processus est caractérisé par un grand rayon de capture, c'est-à-dire la distance à laquelle se produit l'échange de charge. L'énergie transférée dans le système cible est alors faible. En utilisant des ions multichargés comme particule incidente, tel le Xe^{20+} , le rayon de capture est largement augmenté, diminuant ainsi le transfert d'énergie. Il est donc possible de sonder la fragmentation d'un système moléculaire en fonction de l'énergie déposée en choisissant différents ions-projectiles.

Nous avons étudié l'interaction entre des ions lents et des molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), isolée ou en agrégats [1,2]. Les produits de l'interaction sont des molécules chargées qui peuvent dissocier sous l'effet de la charge et de l'énergie transférée lors de la collision. Nous analysons par temps de vol les produits cationiques de l'interaction. Pour les HAP, suivant la charge de la molécule, différentes voies de dissociation s'ouvrent avec l'énergie : émission d'hydrogène ou d'acétylène (C_2H_2), sous forme neutre ou chargée [3].

Lors de l'interaction des HAP avec les ions Xe^{20+} , les cations moléculaires formés sont froids, les voies de fragmentation correspondant à l'émission d'hydrogène ou de C_2H_2 sont fermées. Lorsque le projectile incident est faiblement chargé, l'énergie déposée dans le système est importante et conduit à l'ouverture de ces voies de dissociation [2].

Lorsque nous considérons l'interaction des ions He^+ avec les agrégats de HAP, l'agrégat se conduit comme un tampon et permet de dissiper l'énergie transférée, la fragmentation moléculaire a quasiment disparu. De manière surprenante, cet effet protecteur de l'agrégat n'est pas observé lors de l'interaction avec des ions Xe^{20+} . Au contraire, nous observons la perte de C_2H_2 , synonyme d'un système plus chaud. L'explosion coulombienne des agrégats peut expliquer ce chauffage important de la molécule au sein de l'agrégat [1].

Références :

[1] A. I. S. Holm et coll., *Phys. Rev. Lett.* **105** (2011) 213401

[2] A. Ławicki et coll., *Phys. Rev. A* **83** (2011) 022704

[3] A. I. S. Holm et coll., *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 044301