



**HAL**  
open science

# Dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) en couche de valence : systèmes à base d'acides aminés et dérivés de binaphtyles

Rim Hadidi

► **To cite this version:**

Rim Hadidi. Dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) en couche de valence : systèmes à base d'acides aminés et dérivés de binaphtyles. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS135 . tel-02930424v2

**HAL Id: tel-02930424**

**<https://theses.hal.science/tel-02930424v2>**

Submitted on 7 Sep 2020

**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.

Dichroïsme circulaire de  
photoélectrons (PECD) en couche  
de valence : systèmes à base  
d'acides aminés et dérivés de  
binaphtyles

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n°572 Ondes et matières (EDOM)  
Spécialité de doctorat : Milieux dilués et optique fondamentale  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, Synchrotron Soleil, 91190, Saint-  
Aubin, France.  
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin, le  
07/07/2020, par**

**Rim HADIDI**

**Composition du Jury**

<b>Anne ZEHACKER</b> Dr, Directrice de recherche CNRS (ISMO)	Présidente
<b>Valérie BLANCHET</b> Dr, Directrice de recherche CNRS (CELIA, Université de Bordeaux 1)	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Rodolphe ANTOINE</b> Dr, Directeur de recherche CNRS (ILM, Université de Lyon 1)	Rapporteur & Examineur
<b>Pascale CHANGENET</b> Dr, Chargée de Recherche CNRS (LOB, IPP)	Examinatrice
<b>Maria-Novella PIANCASTELLI</b> Professeur, Université d'Uppsala (associée LCPMR, SU)	Examinatrice
<b>Laurent NAHON</b> Dr, Chercheur-Responsable de groupe/ligne (Synchrotron SOLEIL)	Directeur de thèse



# Remerciements

D'abord, j'adresse mes remerciements à Madame Valérie Blanchet et Monsieur Rodolphe Antoine d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie également Madame Anne Zehnacker et Madame Pascale Changenet-Berret et Madame Maria-Novella Piancastelli qui ont accepté de participer au jury.

J'aimerais exprimer mes plus chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Laurent Nahon, de m'avoir proposé le sujet de cette thèse et de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissante pour son aide, ses disponibilités, ses qualités scientifiques et plus particulièrement pour sa confiance, qui m'ont permis de mener à bien l'écriture de ce projet ambitieux.

Je souhaite remercier plus généralement toute l'équipe DESIRS, pour l'ambiance de travail agréable durant ces trois années et demie... Merci Gustavo, pour ton expertise dans l'analyse des data, grâce à toi j'ai beaucoup appris. Jean-François, tu étais mon sauveur durant les temps de faisceaux difficiles, merci pour les moments de détente pleins d'humour partagés à la cafétéria.

Nelson, merci pour ton aide et tes encouragements.

Special thanks to Dusan for immeasurable help of all kinds, sharing beamtimes with you was full of learning and a real pleasure.

Helgi, thanks for our funny discussions about music and science.

J'aimerais aussi remercier tous les membres de SOLEIL qui m'ont accueilli chaleureusement et m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

A big thank to our collaborator Professor Ivan Powis at the university of Nottingham. I am very grateful for your hospitality, your educational and scientific qualities. Thank you Hassan for sharing experimental and theoretical knowledge together.

J'ai eu la chance durant cette thèse de participer à de nombreuses conférences, séminaires et stages...etc. Grâce au réseau européen ASPIRE, j'ai beaucoup voyagé et appris, je leur adresse ma gratitude pour tout cela.

Finalement, je dédie cette thèse à ma famille : Vous étiez mes premiers « cheerleaders », et je ne serais rien sans votre amour et votre soutien. J'espère que vous serez toujours fiers de moi.

*Le succès n'est pas final.  
L'échec n'est pas fatal.  
C'est le courage de continuer qui compte.*

*Winston Churchill*





---

## Table des matières

---

Introduction.....	9
Chapitre 1 - Les concepts de base .....	13
A - Chiralité.....	13
1 Historique.....	13
2 Du macroscopique au moléculaire.....	15
3 Types de chiralité.....	17
4 Homochiralité de la vie.....	20
4.1 Les théories biotiques.....	21
4.2 Les théories abiotiques.....	22
B - Discrimination chirale (hors PECD).....	26
1 Méthodes non-photoniques.....	27
2 Une méthode physique non-chiroptique : L'imagerie par explosion colombienne.....	29
3 Méthodes chiroptiques (hors PECD).....	31
3.1 Spectroscopie micro-onde (M3WM).....	32
3.2 Lumière polarisée et chiralité.....	34
3.2.1 Les paramètres de Stokes.....	34
3.2.2 Vraie ou fausse chiralité : Exemple de la lumière.....	37
3.3 Aspect fondamental de l'interaction lumière / matière.....	38
3.3.1 Moments multipolaires électriques.....	39
3.3.2 Moments multipolaires magnétiques.....	40
3.3.3 Cas d'une molécule perturbée par un rayonnement électromagnétique.....	40
3.4 Effets chiroptiques basés sur CPL : Les CD.....	42
3.4.1 Dichroïsme circulaire électronique en absorption.....	42
3.4.2 Dichroïsme circulaire vibrationnel en absorption (VCD).....	48
C - Discrimination chirale par AR-PES : Le PECD.....	50
1 Photoionisation et distribution angulaire.....	51
1.1 Section efficaces et paramètres d'anisotropie.....	51
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer et principe de Franck-Condon.....	52
2 PECD (à 1 photon).....	54
3 MP-PECD : cas de l'ionisation multiphotonique.....	64
4 Dichroïsme circulaire des molécules orientées dans l'espace (CDAD).....	66
Chapitre 2 - Méthodes expérimentales et numériques .....	70
A - Méthodes expérimentales.....	70
1 Ligne de lumière DESIRS.....	71
1.1 Conception.....	72
1.1.1 L'onduleur HU640 / OPHELIE2.....	72

1.1.2	La mise en forme du faisceau .....	74
1.1.3	Le monochromateur (NIM) et le miroir M5 .....	76
1.1.4	Le polarimètre.....	77
1.2	Caractéristiques et performances de la ligne.....	78
1.2.1	Gamme d'énergies de l'onduleur pour différentes polarisations.....	78
1.2.2	Taille du point focal.....	79
1.2.3	Flux absolu de photons .....	79
1.2.4	Polarimétrie.....	80
2	Chambre SAPHIRS et son spectromètre i2PEPICO : DELICIOUS 3 .....	82
2.1	Mise à niveau de SAPHIRS : géométrie à double skimmer .....	82
2.2	Spectromètre à double imagerie de coïncidence d'électrons et d'ions DELICIOUS 385	
2.2.1	Caractéristiques de DELICIOUS 3.....	87
2.2.2	Principes et performances.....	88
2.3	Méthodes de mise en phase gaz .....	94
2.3.1	Thermodésorption d'aérosols (TD) .....	94
2.3.2	Chauffage résistif (RH).....	98
2.4	Analyse des données .....	100
2.4.1	Modélisation de la température .....	101
2.4.2	Spectre de photoélectrons (PES) et dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD) 102	
2.4.3	Le PECD-PICO .....	105
2.4.4	Spectre de photoélectrons de seuil (TPES) et spectre de coïncidence photoélectron/photoion (TPEPICO) .....	105
B -	Méthodes théoriques .....	108
1	Optimisation de la géométrie et d'énergie d'ionisation .....	108
1.1	Méthode de Hartree Fock.....	108
1.2	La méthode perturbative de Moller Plesset d'ordre 2 (MP2) .....	109
1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et méthode B3LYP .....	110
2	Méthode de calcul Continuum Multiple Scattering $X\alpha$ (CMS- $X\alpha$ ).....	113
Chapitre 3 -	Dynamique VUV et PECD de l'acide aminé Proline.....	117
A -	Proline : Etude expérimentale .....	120
1	Mise en phase gaz de la Proline et caractérisation par spectrométrie de masse .....	123
1.1	Méthode du TD .....	123
1.2	Méthode RH.....	127
1.3	Filtrage en imagerie d'ions (ROI).....	130
1.4	Comparaison entre les méthodes de TD et RH.....	132
2	Paysage conformationnel .....	133
2.1	Energétique et géométrie des conformères .....	133
2.2	Orbitales moléculaires.....	138

3	Spectres de photoélectron : PES/TPES .....	139
4	Photofragmentation.....	143
4.1	TPEPICO de Proline .....	143
4.2	Effet de la température .....	145
4.3	Détermination de la température.....	146
5	PES et PECD expérimentaux.....	152
5.1	Effet du changement de l'énergie de photon .....	152
5.2	Effet du changement de la température.....	154
5.2.1	Méthode du TD à 220 °C.....	154
5.2.2	Méthode RH.....	157
5.2.3	Synthèse expérimentale : fit Gaussien.....	159
B -	PECD : Comparaison Expériences/ Théorie.....	162
1	Le PECD : Un scénario astrophysique alternatif.....	172
1.1	PECD de la Proline à l'énergie astrophysiquement pertinente : Lyman alpha (10.2 eV) 172	
1.2	Implication pour l'origine de l'homochiralité de la vie : Un scénario astrophysique en phase gaz.....	173
1.3	Effet de la température dans l'ISM et impact sur notre scénario.....	174
Chapitre 4 -	PECD des acides aminés aromatiques.....	178
A -	Présentation des acides aminés aromatiques.....	179
1	Cas du Trp.....	179
2	Cas de Tyr.....	181
B -	Production et caractérisation en phase gaz .....	184
1	Spectre de temps de vol (TOF) du Trp .....	184
1.1	Traitement $i^2$ PEPICO avancé sur le tryptophane avec le TD .....	187
1.2	TPEPICO de Trp.....	188
1.3	Spectre de temps de vol (TOF) de la tyrosine.....	190
C -	PES et PECD.....	192
1	Tryptophane .....	192
2	La Tyrosine .....	195
3	PECD de la Trp et Tyr à l'énergie astrophysiquement pertinente : La Lyman- $\alpha$ .....	199
Chapitre 5 -	Extension vers des systèmes plus complexes à base d'acides aminés .....	202
A -	Les dipeptides .....	202
1	Le dipeptide cyclo Pro-Pro .....	202
1.1	Production en phase gaz.....	204
1.2	TPEPICO .....	206
1.3	PES/PECD du D-Pro-D-Pro.....	207
2	Les dipeptides Pro-Gly/ Gly-Pro.....	211
2.1	Production en phase gaz.....	213

2.2	PES et PECD.....	214
B -	Cas des nanoparticules (NPs) homochirales .....	217
1	Production et caractérisation des NPs .....	219
2	PES/PECD des NPs de Pro et Trp .....	221
2.1	Images brutes de photoélectron.....	221
2.2	Description formelle du « shadowing » et son impact sur le PECD.....	223
2.3	PES et PECD du Trp et Pro à 10.2 eV .....	227
2.4	PECD/CD de Tyr NPs.....	229
Chapitre 6 -	PECD sur des molécules à chiralité axiale : Binol et ses dérivés.....	235
A -	Présentation des Binol et de ses dérivés.....	236
B -	PES et PECD du binol et ses dérivés .....	242
1	Production en phase gaz.....	242
2	Cas du Binol.....	243
3	Les dérivés du binol PL1 et PL2 .....	246
3.1	PL1 .....	246
3.2	PL2 .....	247
3.3	Comparaison entre binol PL1 et PL2 à 8.3 eV .....	249
C -	Calculs de géométrie et PECD sur un système modèle le 2,2' -biphénol, et comparaison avec l'expérience.....	252
1	Calcul de structure .....	252
2	PECD .....	255
3	Comparaison Expériences/Théorie .....	257
Conclusion générale et perspectives futures .....		260
Annexe .....		263

---

## Introduction

---

La chiralité, propriété qu'ont certains objets tridimensionnels de ne pas être identiques à leurs images dans une symétrie-miroir, constitue une caractéristique intrinsèque de nombreux constituants de la matière. On la rencontre dans de nombreux environnements et à toutes les échelles spatiales, des galaxies aux particules élémentaires en passant par les molécules du vivant, si bien que la chiralité joue un rôle central dans plusieurs champs scientifiques tels que les mathématiques, la physique, la chimie et la biologie. En particulier, les briques élémentaires de la vie telles que les acides aminés et les sucres des acides nucléiques, sont des espèces chirales, et même homochirales, une propriété essentielle au métabolisme, à la croissance et la reproduction des systèmes vivants, bref à la vie elle-même. L'étude de la chiralité repose sur des méthodes de discrimination chirale, basée sur l'interaction avec d'autres systèmes chiraux (processus de reconnaissance chirale) : molécules chirales ou champs chiraux tels que celui associée à la lumière circulairement polarisée (CPL) donnant lieu à différents types de dichroïsmes, tels que le bien connu dichroïsme circulaire en absorption (CD).

La photoionisation moléculaire (à un photon) résulte d'une interaction matière/rayonnement dans laquelle une molécule isolée en phase gaz, libre de tout solvant ou substrat, absorbe un photon de courte longueur d'onde (dans le domaine VUV à X), d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation, permettant l'émission d'un photoélectron et laissant le cation moléculaire dans un état d'énergie interne (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) donné. Cette transition vers le continuum d'ionisation via l'éjection d'un

électron, ne souffre d'aucune règle de sélection et constitue donc un phénomène universel, très largement étudié avec des sources à décharges (type lampe à hélium), et depuis quelques décennies, avec des sources accordables tel que le Rayonnement Synchrotron (RS), et plus récemment les sources type laser à électrons libres (LELs) et génération d'harmoniques (HHG). Si l'on considère de plus les fortes sections efficaces associée à la photoionisation en couche de valence, on comprend l'intérêt de ce phénomène pour l'étude de l'interaction matière /rayonnement elle-même et des structures électroniques et moléculaires, via la détermination des observables associées telles des sections efficaces (liées au spectre de photoélectron) et le paramètre d'anisotropie  $\beta$ , mesurées par spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (AR-PES).

Cette thèse se situe au carrefour des deux champs, i.e. celui de la chiralité moléculaire et celui de la photoionisation moléculaire puisque nous allons nous intéresser au devenir du photoélectron créé par photoionisation via un rayonnement polarisé circulairement, sur des énantiomères purs en phase gaz, qui lors de sa diffusion par un potentiel moléculaire intrinsèquement asymétrique, va « lire » la chiralité de la molécule-cible. L'effet résultant de cette diffusion se manifeste par une asymétrie avant/arrière, par rapport à l'axe des photons, dans la distribution angulaire de photoélectron (PAD). C'est le PECD : dichroïsme circulaire de photoélectron, dans lequel une observable particulière, le paramètre  $b_1$ , aussi appelé paramètre dichroïque, qui est une mesure de l'asymétrie engendrée ( $PECD = 2 b_1$ ), encode la chiralité. Cet effet chiroptique, entièrement développé dans l'approximation dipolaire électrique (contrairement au CD) donne lieu à des asymétries très intenses, jusqu'à plusieurs dizaines de %. Il est de ce fait particulièrement adapté à l'étude de la matière diluée, et a initié à ce titre la « révolution dipolaire », i.e. le développement récent de nouvelles méthodes chiroptiques basées sur l'approximation dipolaire électrique. Les études, expérimentales et théoriques, menées depuis les années 2000, ont montré, au-delà de son intensité hors norme, que le PECD est un effet dynamique, spécifique à l'orbitale de départ du photoélectron produisant de riches informations à 2 dimensions. En outre, le PECD, via les variations du paramètre  $b_1$ , s'avère être une sonde très sensible des structures moléculaires statiques (isomères, conformères, agrégats) et dynamique (mouvement

vibrationnel).

Dans cette thèse essentiellement expérimentale, réalisée intégralement avec les photons VUV de la ligne onduleur à polarisation variable DESIRS du Synchrotron SOLEIL, nous avons étudié deux types de chiralité : (i) la chiralité centrale, sur des systèmes à bases d'acides aminés, un type de molécules relativement peu exploré en phase gaz en général et via le PECD en particulier (hormis le cas de l'alanine), (ii) la chiralité axiale, jamais étudiée par PECD à notre connaissance.

Dans le chapitre 1, sont introduits les concepts de base importants pour l'étude de la chiralité, de la photoionisation ainsi que la présentation détaillée du PECD et de son formalisme. Le chapitre 2 sera consacré aux méthodologies expérimentales notamment le spectromètre double imageur à coïncidence électrons/ions DELICIOUS 3 et les différentes méthodes de mise en phase gaz de molécules thermolabiles que nous avons employées ainsi que la méthode de calcul théorique du PECD (CMS- $X\alpha$ ). Dans le chapitre 3, nous aborderons le premier exemple de systèmes à chiralité centrale, la Proline (Pro) qui possède une structure bien particulière, avec la propriété fondamentale, d'avoir deux groupes de conformères séparables en énergie. Ceci nous permettra de rationaliser le paysage conformationnel de la proline neutre, à l'aide de simulations numériques et de valider, sans contrainte de température, un scénario astrophysique, esquissé dans le cas de l'alanine, suggérant un lien possible en le PECD et l'origine de l'homochiralité de la vie. Le chapitre 4, s'intéressera au cas des acides aminés aromatiques (Trp et Tyr), des chromophores importants des protéines. Dans le chapitre 5, nous étendrons la portée des études de PECD vers des objets, à base d'acides aminés, de tailles croissantes par l'étude de PECD sur des dipeptides (c-Pro-Pro, Gly-Pro et Pro-Gly) jusque vers des nanoparticules homochirales (Pro, Trp et Tyr), pour tester, de façon phénoménologique, les limites de sensibilité du PECD vis à vis de la complexité moléculaire. Enfin, dans le chapitre 6, nous présenterons pour la première fois l'étude d'une famille de trois molécules à chiralité axiale (les binaphtyles), dont nous étudieront notamment l'influence de l'angle diédral sur le PECD.





---

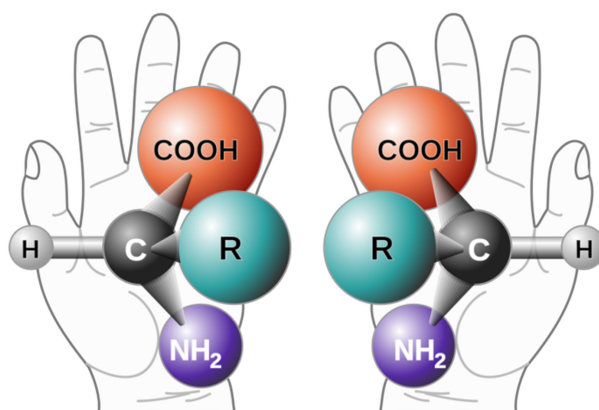
## Chapitre 1 - Les concepts de base

---

### A - Chiralité

#### 1 Historique

Le terme chiralité est dérivé du grec « keir » qui signifie « la main ». L'étymologie du mot fait référence au fait que la main droite et la main gauche, images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan, ne sont pas superposables. Cette asymétrie dénommée « chiralité » est à l'origine de l'activité optique des molécules chirales (cf Figure 1).

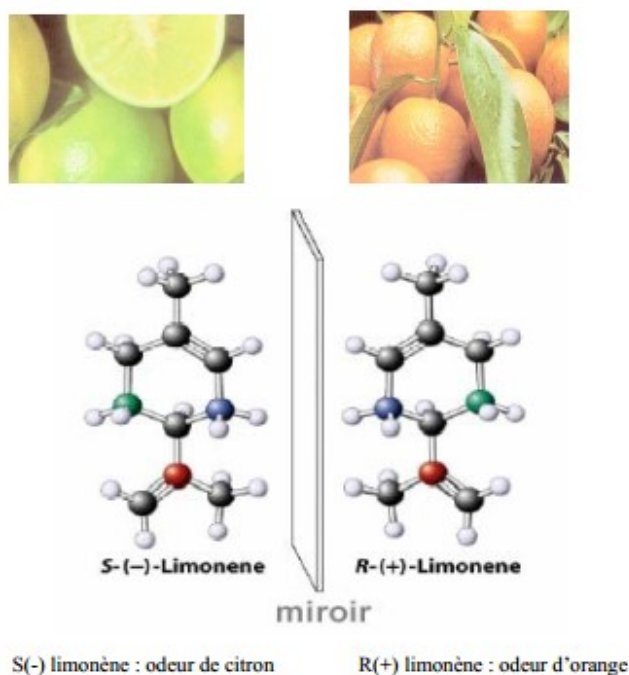


**Figure 1:** La main droite est l'image de la main gauche par une symétrie miroir. De même, les énantiomères gauche et droit d'une molécule chirale, ne sont pas superposables, mais image l'un de l'autre dans une symétrie miroir.

En 1811, Arago découvre l'activité optique. Puis en 1814, Biot fut le premier à établir une possible relation entre l'activité optique et la structure cristalline du quartz, et Fresnel (1788-1827) proposait une construction vectorielle simple de la lumière polarisée plane. Ces travaux furent précurseurs des travaux de Pasteur sur la chiralité moléculaire, reposant

avant tout sur l'utilisation de la lumière polarisée plane pour l'étude de composés naturels.

Ce fut un moment marquant dans l'histoire des sciences quand Pasteur en 1848, réussit à séparer à la main les deux formes cristallines énantiomorphes des sels de l'acide tartrique (tartrate), appelé aussi acide racémique ou « acide du vin » et mis en évidence leurs pouvoir rotatoire vis-à-vis d'une source de lumière polarisée linéairement. Il décèle ainsi les deux formes chirales lévogyre (L) et dextrogyre (D) et la neutralité optique du mélange des deux composants, appelés énantiomères. Pasteur en déduit un arrangement spatial différent des atomes à l'échelle moléculaire et met en évidence la relation entre l'activité optique et l'asymétrie de la molécule. Le Bel et van t'Hoff en (1874), ont établi la structure chimique du carbone, mais la présence d'un carbone asymétrique dans un composé est une condition suffisante mais non nécessaire pour qu'il soit chiral. En 1886, le chimiste italien Piutti, isole les deux formes énantiomériques de l'asparagine et souligne une différence de goût, la forme (L) étant sucrée alors que la forme (D) est insipide. Il a ainsi démontré la relation entre la structure moléculaire et l'activité biologique. On peut aussi citer l'exemple du limonène qui présente deux formes énantiomériques différentes, l'une ayant un goût de citron alors que l'autre a un goût d'orange (cf Figure 2).



**Figure 2:** Enantiomères du limonène : La forme droite (R) existe dans l'orange et la forme (S) existe dans le citron. Elles sont images miroirs l'une de l'autre mais non superposables.

Lord Kelvin a rationalisé la théorie pastoriennne, et a donné la définition suivante de la chiralité pour la première fois en 1904 : « *J'appelle chiral toute figure géométrique où tout ensemble de points qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Je parle alors de chiralité* ».

Depuis, l'étude de la chiralité moléculaire est un champ scientifique majeur, à l'interface de la chimie, de la physique, la biologie et la compréhension des formes de vies. Depuis que la relation entre la structure moléculaire des énantiomères et l'activité biologique a été mise à jour, la chiralité est devenue un axe de recherche crucial en biochimie, pharmacologie, cosmétique ainsi qu'en chimie (synthèse et catalyse asymétrique) et agrochimie. Nous verrons aussi que la chiralité est intimement liée à l'origine de la vie.

## **2 Du macroscopique au moléculaire**

La chiralité est une propriété géométrique de la matière, présente dans la nature à toutes les échelles. Cette propriété d'un objet d'être non superposable à son image miroir par pure translation ou rotation, joue un rôle majeur dans la compréhension de la matière sous ses différentes formes et états. Celle des objets macroscopiques a été reconnue par la géométrie spirale des galaxies, des planètes qui tournent dans un sens précis, dont l'hélicité est déterminée par la projection de leurs moments angulaires sur la direction de leur trajectoire. Une autre forme d'asymétrie commune dans la nature apparaît dans la « spiralité » des coquilles d'escargots, du fait que la plupart des escargots présentent une hélicité dextre de leurs coquilles contre quelques espèces qui présentent le contraire (cf Figure 3). La présence d'une asymétrie chirale sélective dans le macrocosme, existe même dans l'enroulement de beaucoup de plantes rampantes selon leur espèce soit vers la droite soit vers la gauche...etc.

La notion de chiralité d'un point de vue mathématique repose sur des principes de symétrie des objets expliqués par Barron<sup>1</sup>, vraie ou fausse chiralité. Ceci inclut la chiralité de la lumière polarisée circulairement qui est un « vrai » objet chiral, comme on le verra en détails dans la partie B) 3.2.2 de ce chapitre.

Cette asymétrie fondamentale de la nature définie et mesurable, relie dans certains cas les propriétés macroscopiques à la structure moléculaire des corps considérés : Pasteur a déduit que la propriété macroscopique observée (rotation optique) provient d'un arrangement spatial différent des atomes à l'échelle moléculaire, d'où la notion de chiralité moléculaire<sup>2</sup>. Les énantiomères diffèrent par la manière dont les atomes sont liés les uns aux autres, mais ont exactement les mêmes propriétés physiques et chimiques (sauf violation de CP, on y reviendra plus loin). Ils montrent leur nature chirale quand ils sont eux-mêmes plongés dans un milieu chiral.



**Figure 3:** Deux coquilles d'escargot chirales, l'une possède un enroulement dans le sens des aiguilles d'une montre, l'autre dans le sens inverse.

Une des plus importantes asymétries dans la nature, est sans doute celle des molécules biologiques. Les acides aminés et les sucres sont les briques élémentaires chirales des protéines et des acides nucléiques qui possèdent eux-mêmes des structures supramoléculaires chirales (hélice- $\alpha$  des protéines, structure en double hélice de l'ADN). On comprend ainsi l'importance de la reconnaissance chirale en biochimie et en pharmacologie. Nous verrons plus loin que seuls les L-acides aminés et les D-sucres se retrouvent dans la biosphère : c'est l'homochiralité de la vie.

De nombreuses fonctions biologiques reposent sur la reconnaissance chirale<sup>3,4</sup>, qui est un processus fondamental pour le métabolisme, la perception des odeurs, et l'action des médicaments. Ainsi, la chiralité moléculaire est une propriété géométrique fondamentale de la matière, qui a de profondes répercussions sur l'industrie pharmaceutique, étant

donné que trois quarts des médicaments commercialisés sont chiraux, et les trois quart d'entre eux sont produits de façon énantiopure<sup>5,6</sup>. Plus de 800 paires d'énantiomères différents en terme d'odeur/saveur ont été identifiées<sup>7</sup>, d'où l'intérêt pour l'industrie dans le secteur alimentaire et la parfumerie.

Enfin, il faut mentionner qu'il existe de fait une infime différence entre les énantiomères, due à la violation de la parité (PV) dans l'interaction électrofaible. Cette dernière est un thème majeur de la science moderne<sup>8,9</sup>, et le modèle standard prédit une différence d'énergie infime ( $10^{-14}$ - $10^{-17}$ ) entre énantiomères opposés. Cette différence d'énergie ténue discutée comme une origine possible pour l'homochiralité de la vie sur terre, n'a pas encore été observée de manière expérimentale dans les molécules, mais il est prédit qu'elle peut augmenter (jusqu'à  $10^{-14}$ ) pour des molécules contenant des noyaux lourds proches du centre stéréogénique de la molécule<sup>10</sup>.

### 3 Types de chiralité

Configuration absolue : Les deux énantiomères d'une molécule chirale diffèrent par leurs configuration absolue, définie par la représentation tridimensionnelle de sa structure ou par une étiquette physique appropriée telle que R ou S, D ou L etc., permettant de discriminer les deux énantiomères.

$$[\text{Configuration}] + [\text{étiquette physique}] = [\text{configuration absolue}]^{11}.$$

L'usage le plus courant de l'étiquette physique est le signe du pouvoir rotatoire qui dépend des conditions de mesure et peut aussi changer de signe selon la longueur d'onde. D'autres paramètres, comme le dichroïsme circulaire peuvent également être utilisés comme descripteur chiral dans des conditions spécifiques de mesure ( $\lambda$ , T, C).

On peut classer les types de chiralité en trois catégories : chiralité centrale, axiale, et hélicoïdale. Selon les éléments de chiralité existants (centre de chiralité et axe de chiralité), l'existence d'au moins un de ces éléments dans une molécule la rend chirale.

Chiralité Centrale : Se manifeste quand un/ou plusieurs atomes de carbones sont hybridés  $sp^3$ , c'est-à-dire, possèdent quatre substituants de natures différentes (carbone asymétrique). Chacun de ces carbones tétraédriques (centre chiral ou stéréogène) peut être caractérisé par la lettre (R) ou (S) basée sur les règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) (cf Figure 4). Tous les acides aminés (sauf la Glycine) et les sucres présents dans l'ADN/ARN présentent cette forme de chiralité dite centrale ou ponctuelle. De même, de nombreux molécules organiques comme les terpènes et les dérivés d'oxirane chiraux, ou certains alcools (exp: diols), présentent aussi ce type de chiralité.

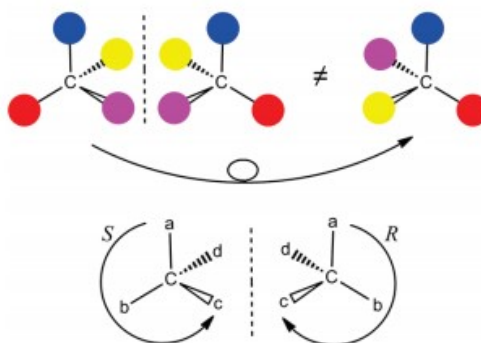
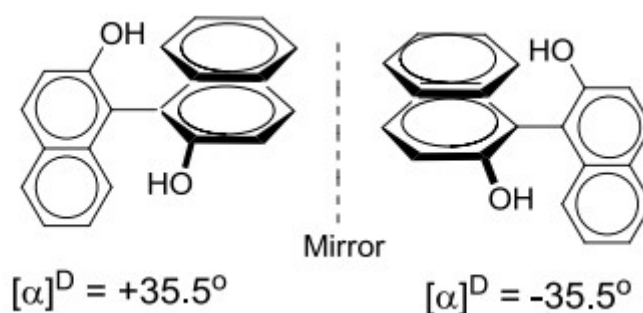


Figure 4: Deux énantiomères nommés (R) et (S) selon les règles de (CIP), présentant une chiralité ponctuelle au niveau d'un atome (carbone asymétrique).

Axiale : Au-delà de la chiralité établie autour des atomes asymétriques, des molécules démunies de centres chiraux peuvent aussi présenter le phénomène de chiralité. Comme les atomes se répartissant autour d'un axe de symétrie chiral autour duquel des substituants sont dans une disposition spatiale fixe qui n'est pas superposable à son image dans un miroir, typiquement les dérivés d'allènes, les biphényles...etc., qui ont des cycles aromatiques connectés via une simple liaison. En fonction de la torsion autour de l'axe défini par cette liaison, un tel arrangement peut être classé (P) ou (M). Dans le cas des biphényles/binaphtyles (cf Figure 5), c'est la gêne stérique due aux substituants qui cause la torsion et favorise la stabilité des deux énantiomères. Les énantiomères possèdent un axe de symétrie de type  $C_2$ .



**Figure 5:** Exemple d'énantiomères de la molécule de Binol (dérivés de binaphthyles), présentant une chiralité axiale, et une activité optique opposée.

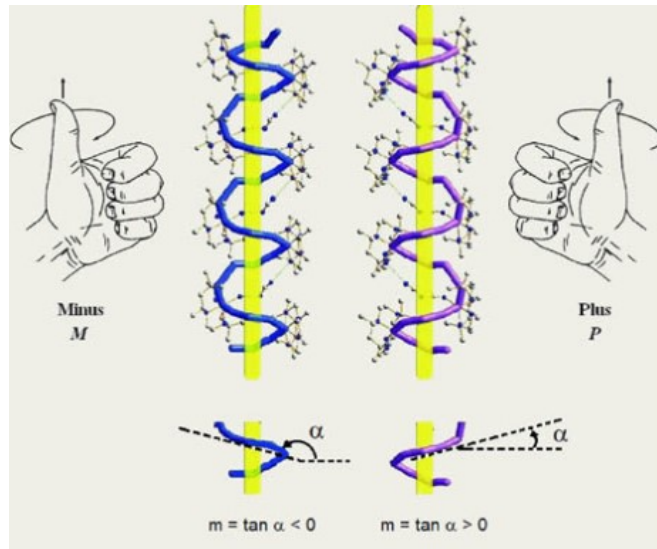
Hélicoïdale : la chiralité hélicoïdale (liée à l'hélicité) est de nature plus macroscopique ou du moins supramoléculaire. C'est un phénomène très général qu'on retrouve dans de nombreux polymères d'origine biologique comme les protéines et les acides nucléiques mais aussi en chimie organique avec les hélicènes. Les exemples célèbres d'hélices jouent un grand rôle en biologie, que ce soit l'hélice  $\alpha$  des protéines et bien entendu la double hélice de l'ADN (cf Figure 6). Les énantiomères correspondent aux deux sens d'enroulement de l'hélice:

Une hélice « spiralée » à droite est notée P (plus).

Une hélice « spiralée » à gauche est notée M (moins).

Les composés organométalliques ayant une symétrie  $D_3$  de type  $M-(AcAc)_3$  (symétrie type « hélice de bateau »), présentent une géométrie en hélice droite  $\Delta$  (ou hélice  $\alpha$ ) si la propagation le long de l'axe de l'hélice est obtenue par une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre, et une hélice gauche  $\Lambda$  dans le sens inverse.





**Figure 6:** L'hélice  $\alpha$  de l'ADN présentant une chiralité hélicoïdale<sup>12</sup>.

#### 4 Homochiralité de la vie

L'un des plus grands mystères non résolus de la science est l'origine de l'homochiralité de la vie, appelée aussi asymétrie biomoléculaire, introduite par Pasteur dès 1847. Il était le premier à signaler l'importance d'un univers asymétrique, et voyait l'asymétrie biomoléculaire comme une signature de la vie elle-même : *«L'univers est un ensemble dissymétrique et je suis persuadé que la vie, telle qu'elle se manifeste à nous, est fonction de la dissymétrie de l'univers ou des conséquences qu'elle entraîne»*.

Certaines briques élémentaires du vivant sont chirales. On peut citer notamment les acides aminés, qui sont parmi les premières molécules organiques indispensables à la vie à être apparues sur terre. Elles forment sans aucun doute l'une des plus importantes classes de molécules d'intérêt biologique en tant qu'espèces simples ou comme constituants des peptides et des protéines. On constate qu'à de très rares exceptions près, les acides aminés utilisés par le vivant sont tous de type L et les sucres de l'ADN sont de type D alors que synthétisés au laboratoire, ils apparaissent à priori de façon racémique (50/50). La forme D des acides aminés n'est pas tolérée dans l'architecture des protéines et de même pour l'énantiomère L des sucres qui ne contribue pas non plus à la construction des acides nucléiques ARN et ADN. Donc, la vie utilise quasi-exclusivement des énantiomères de L-acide aminé et de D-sucre pour l'architecture moléculaire des protéines et des acides nucléiques. L'homochiralité des sucres de l'ADN par exemple oriente la structure du

biopolymère de façon prévisible et ordonnée d'où la formation de sa structure en double hélice. Cette caractéristique des briques élémentaires (aa et sucres) des biopolymères essentiels dans la vie (protéines pour le métabolisme et ADN pour le support de l'information génétique) est appelée homochiralité de la vie, dont l'origine est encore inconnue. La détermination des mécanismes par lesquels une telle asymétrie se produit, taraude les chercheurs depuis Pasteur. L'origine est-elle déterministe (liée aux lois physiques et chimiques) ? Ou bien aléatoire ? Qu'est devenu l'autre énantiomère ? L'homochiralité préexistait-elle à la vie ? C'est un point crucial en exobiologie, vaste champs pluridisciplinaire qui s'intéresse aux conditions physiques, chimiques, biologiques qui ont permis l'émergence et le développement de la vie sur terre et peut-être ailleurs. L'origine de l'homochiralité de la vie semble en tous cas être liée à l'origine de la vie elle-même. Raison pour laquelle un très large éventail de scénarios a été proposé qui peuvent se ranger en deux grandes catégories de théories expliquant l'homochiralité de la vie : les théories biotiques et les théories abiotiques.

#### **4.1 Les théories biotiques**

Ces théories reposent sur le fait que la vie serait apparue à partir de molécules achirales et/ou d'un mélange racémique d'énantiomères, et que l'homochiralité est apparue suite à l'évolution de la vie<sup>13</sup>, dont ce serait une conséquence.

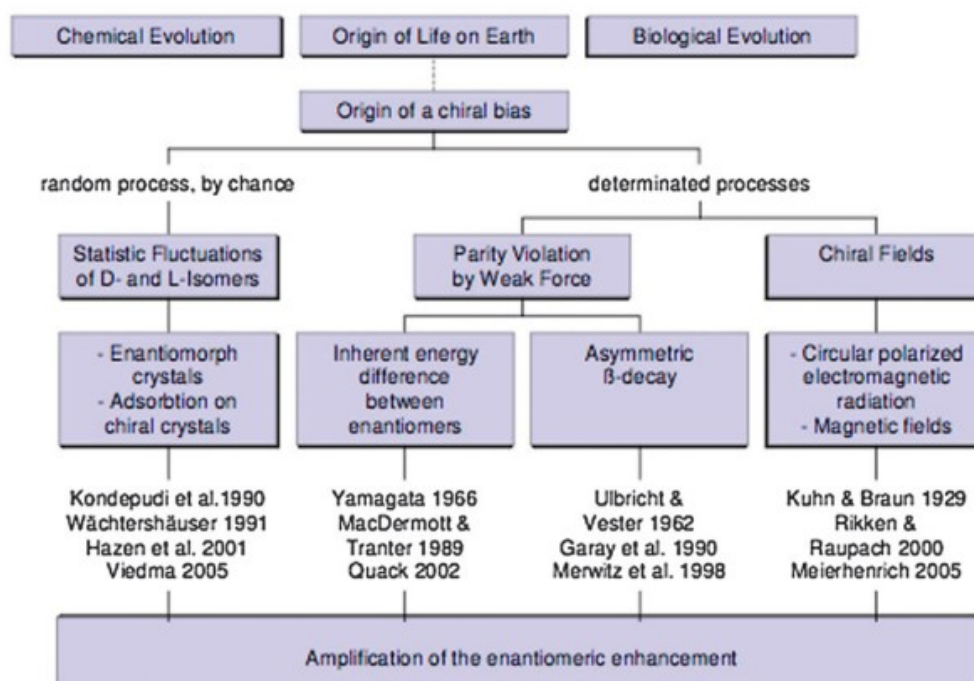
Le débat a commencé depuis 1898 dans « Nature » sur l'origine de l'homochiralité biomoléculaire, quand William Jackson Pope (1870-1939) a envisagé un scénario prébiotique où les organismes primitifs vivaient dans une soupe primordiale racémique, qui consomme initialement les deux énantiomères. Ces organismes primitifs étaient équipés d'un double système métabolique : un pour l'énantiomère droite et un pour le gauche. La sélection darwinienne naturelle a forcé l'évolution de ces deux métabolismes d'une façon homochirale. Un simple hasard énantiomorphe pouvant donner l'avantage d'une configuration sur une autre, et la cristallisation de l'un des isomères nutritifs du mélange racémique pouvant être un désavantage pour l'organisme qui en dépend. Après, l'organisme homochiral opposé qui dépend de l'énantiomère nutritif qui est resté en

solution deviendra l'espèce dominante,<sup>14 2</sup>.

Ces théories biotiques sont peu admises, du fait notamment que l'on a découvert que les protéines ne peuvent se replier dans un monde racémique<sup>15</sup>. De nombreux auteurs considèrent que la vie ne peut être initiée à partir d'un mélange totalement racémique, et qu'elle a dû être initiée en présence d'un excès énantiomériques déjà présent. Cette hypothèse présente le plus d'intérêt et de pertinence pour cette thèse et sera le sujet de la partie suivante.

## 4.2 Les théories abiotiques

La plupart des théories soutenues aujourd'hui, sont plutôt abiotiques selon lesquelles l'apparition de l'homochiralité serait antérieure à l'apparition de la vie, et suggèrent que l'asymétrie ou du moins certains excès énantiomérique (ee) existaient avant la vie et que cette dernière n'a fait que les utiliser et/ou les amplifier au moment de son apparition et au cours de son développement. Ainsi, cette brisure de symétrie serait une condition nécessaire au développement du vivant<sup>15</sup> (cf Figure 7).



**Figure 7 :** Théories pour une origine abiotique du biais chiral de la vie d'après<sup>16</sup>.

Les scénarios déterministes, basés sur les conséquences des lois chimiques et physiques

ont des bases multiples. Une classe de scénario est basée sur la violation de la parité (PV) dans la force faible. C'est en 1956 qu'a été démontré que dans la réaction de désintégration  $\beta$  sous l'effet de l'interaction faible, les noyaux radioactifs  $^{60}\text{Co}$ , émettent exclusivement des électrons polarisés à gauche, violant ainsi la parité<sup>17</sup>. La violation de la parité provoque aussi une différence d'énergie entre les deux énantiomères d'une molécule chirale<sup>8</sup>. Le problème majeur de ce mécanisme, est que la différence d'énergie prévue est extrêmement faible (de l'ordre de  $10^{-14}$ - $10^{-17}$ ) et que l'ee correspondant serait minuscule, plus faible que les fluctuations statistiques sur un grand nombre de molécules considérées. Donc, même si la violation de parité provoque une préférence gauche ou droite au niveau moléculaire, cette préférence n'est pas nécessairement liée à l'origine de l'homochiralité biomoléculaire<sup>12</sup>. Par conséquent, il est peu probable que ce le seul mécanisme joue un rôle important dans la production d'excès énantiomériques (ee), même si la (PV) reste un sujet d'étude très actif et fascinant en physique moléculaire en particulier.

Les efforts visant à comprendre l'homochiralité de la vie se sont aussi concentrés sur les influences d'un champ chiral externe et notamment la photochimie sous l'influence de champs chiraux. Le champ magnétique, responsable de l'effet magnéto-chiral<sup>18,19</sup> peut induire une photochimie asymétrique avec de la lumière non polarisée, conduisant à des ee non négligeables de l'ordre de 0.01 % pour 10 T. À l'heure actuelle, on ignore quelle est l'ordre de grandeur de l'ee prébiotique nécessaire pour parvenir à l'homochiralité biologique. On ne peut donc que se demander si des champs magnétiques naturels allant du champ magnétique terrestre de  $10^{-4}$  T au champ parasite des étoiles à neutrons ( $10^8$  T à la surface) pourraient, par effet magnétochiral, conduire à des excès énantiomériques (ee) suffisants. En outre, les problèmes des moyennes spectrales, spatiales et temporelles doivent être abordés.

Ils existent aussi les mécanismes impliquant la lumière polarisée circulaire (CPL), un autre biais chiral, sur lequel nous allons nous concentrer désormais. Les molécules chirales sont affectées par la lumière polarisée circulairement (CPL). Par exemple, elles peuvent être

photo-synthétisées ou photo-détruites par une interaction sélective. Des expériences réalisées avec de la lumière polarisée circulairement et elliptiquement (CPL et EPL, respectivement) sur la leucine racémique en solution à 212.2 nm ont montré que la lumière polarisée induisait une photolyse asymétrique conduisant à des excès énantiomériques (ee) de 1.98 % à 4.68 % avec une lumière polarisée circulairement CPL<sup>20</sup> et de 2.56% à 3.88% avec une polarisation elliptique de la lumière EPL<sup>21</sup>.

Il a été proposé que les acides aminés se forment prébiotiquement dans trois contextes géochimiques différents<sup>16</sup>:

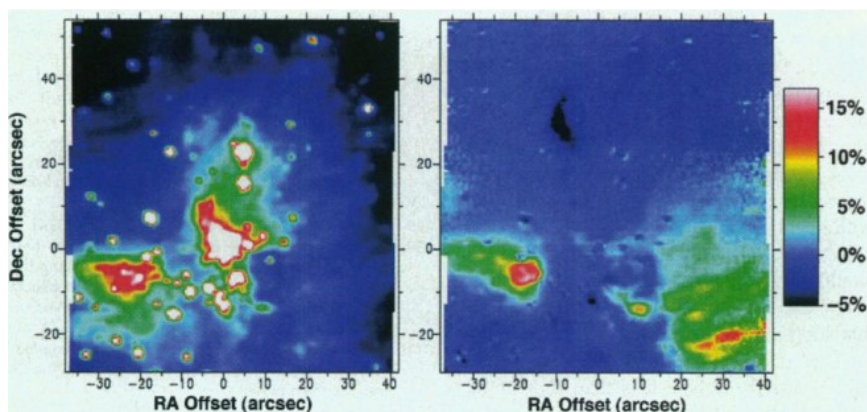
(a) Sur la Terre primitive dans les conditions atmosphériques ambiantes (oxydante/réductrices).

(b) Sur la Terre primitive dans les conditions extrêmes de sources hydrothermales sous-marines.

(c) Extraterrestres dans des conditions circumstellaires et interstellaires (CSM/ISM).

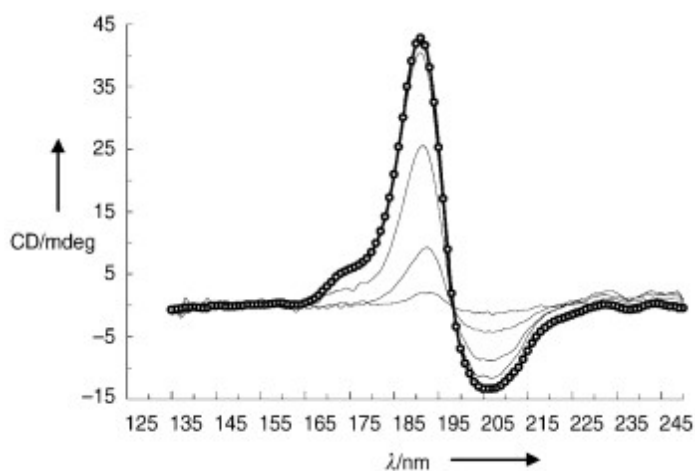
La formation extraterrestre d'acides aminés dans des conditions circumstellaires et interstellaires est une piste prometteuse, qui est devenue d'un intérêt majeur pour la communauté s'intéressant à une origine abiotique de l'homochiralité de la vie.

Depuis la découverte de la lumière polarisée circulaire CPL dans les régions de formation d'étoiles massives<sup>22,23</sup> (cf Figure 8), telles que celles à partir desquelles le soleil s'est formé et la découverte d'acides aminés avec des excès de la forme L dans les météorites carbonées, telles que la météorite de Murchison<sup>24,25</sup>, les processus induits par CPL ont été proposés comme un biais chiral auquel les acides aminés formés dans le milieu interstellaire / milieu circumstellaire (ISM / CSM), auraient été soumis pendant leur voyage vers la terre, via des météorites et des comètes.



**Figure 8:** Image de polarisation circulaire de la région de formation d'étoiles tel que la nébuleuse d'Orion, d'après<sup>22</sup>. Le pourcentage de polarisation circulaire varie de -5% (noir) à +17% (blanc).

Ce processus pourrait conduire à des *ees* significatifs qui seraient, par la suite, amplifiés sur Terre vers l'homochiralité totale via des réactions autocatalytiques<sup>26</sup>. Jusqu'à présent, la plupart des expériences au laboratoire se sont concentrées sur les processus asymétriques photochimiques dans la matière condensée, en utilisant en particulier le rayonnement synchrotron dans les UV/VUV comme source continue de photons CPL pour imiter le spectre UV/VUV du l'ISM<sup>27,28</sup>. De tels processus incluent la photolyse asymétrique sur des films minces de la leucine<sup>29</sup> (cf Figure 9) et d'alanine<sup>30</sup>, initialement racémiques, induite par des facteurs d'anisotropie d'absorption non nuls  $g^{31}$ , ainsi que la photochirogenèse asymétrique d'Ala<sup>32</sup> et d'autres acides aminés<sup>33</sup> à partir de précurseurs achiraux dans des analogues de glaces interstellaires. Les recherches actuelles visent la photochirogenèse des sucres<sup>34</sup> et de leurs précurseurs<sup>35</sup>.



**Figure 9:** Spectre CD (VUV) de la D-leucine à l'état solide enregistré avec du rayonnement la lumière synchrotron (RS), d'après<sup>29</sup>, ce CD non nul conduit à une photolyse asymétrique, d'où la création d'*ee* à partir

*d'un film racémique.*

Nous verrons plus loin que le PECD peut être un mécanisme asymétrique physique, alternatif aux scénarios décrits ci-dessus de photochimie en phase condensée (simulée sur des films minces et des glaces).

## **B - Discrimination chirale (hors PECD)**

Les molécules chirales peuvent être discriminées lorsqu'elles sont en interaction avec un milieu lui-même chiral. Ce milieu peut être soit constitué d'autres molécules chirales avec lesquelles elles vont produire des complexes homo et hétéro-chiraux, c'est à dire par complexation énantiosélective (reconnaissance chirale), soit constitué de champs physiques chiraux tels que ceux associés à la lumière polarisée circulairement (CPL) conduisant à divers processus de reconnaissances chirales entre un « photon chiral » et une molécule chirale.

Jusqu'à Pitzer et al.<sup>36</sup> (2015), seul Bijovet<sup>37</sup> a réussi à extraire la configuration absolue des molécules chirales. Les autres méthodes sont relatives, et demandent une calibration annexe ou la comparaison avec des calculs.

Dans cette thèse on s'intéresse aux méthodes/techniques de caractérisation de la chiralité en phase gaz, un état de la matière qui possède les caractéristiques suivantes :

- Pas de solvant ni de substrat qui peuvent perturber la chiralité.
- Milieu dilué : Pas d'interactions intermoléculaires (ou alors de façon contrôlée pour les agrégats et les complexes). On peut donc se concentrer sur les interactions intramoléculaires responsables des conformations.
- Une comparaison plus directe avec la théorie qu'en phase condensée.
- La possibilité d'utiliser des techniques sophistiquées : Jet moléculaires, PES, MS, PEPICO...etc.

- Difficulté de la mise en phase gaz des molécules biologiques (on y reviendra dans le chapitre 2).

Les méthodes de discrimination chirale peuvent être classées en 2 catégories : Les méthodes spectroscopiques chiroptiques et non chiroptiques selon la définition suivante «*Les méthodes chiroptiques sont des spectroscopies utilisant une lumière polarisée linéairement ou circulairement et qui donnent des réponses spectrale opposée pour les deux énantiomères d'une substance chirale*»<sup>11</sup>. Ces derniers feront l'objet de la partie B.3. On citera quand même quelques méthodes générales de discrimination chirale en phase condensé dans la partie qui suit.

## 1 Méthodes non-photoniques

*La séparation énantiomérique* : L'analyse chirale d'une molécule est la mesure quantitative de l'abondance relative des énantiomères qui, grâce à leurs géométries spatiales différentes, peuvent dans certaines conditions être séparés et/ou analysés donc discriminés. Parmi les techniques de séparation répandues en chimie organique, on peut citer les méthodes chromatographiques avec différent temps de rétention : soit en couche mince (CCM), en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (HPLC). Cette dernière<sup>38</sup> joue sur les différentes forces d'interactions qu'ont les énantiomères avec des molécules elles-mêmes chirales et repose sur le modèle à trois points qui décrit la nécessité d'avoir au moins trois points d'interaction pour qu'un agent chiral puisse distinguer les énantiomères. Ainsi, ces derniers peuvent être séparés et leurs abondances quantifiées.

Ces méthodes allient à la fois rapidité, efficacité et sensibilité et permettent des énantiométries séparations considérables de molécules d'intérêt biologique ou pharmaceutique, mais elles nécessitent de disposer d'un « agent de reconnaissance » adapté avec une configuration stéréochimique connue.

Des informations indirectes peuvent aussi être obtenues par spectroscopie RMN qui a permis des avancées dans l'analyse de molécules chirales en solution. Du point de vue RMN, les énantiomères possèdent des propriétés magnétiques identiques, donc il est



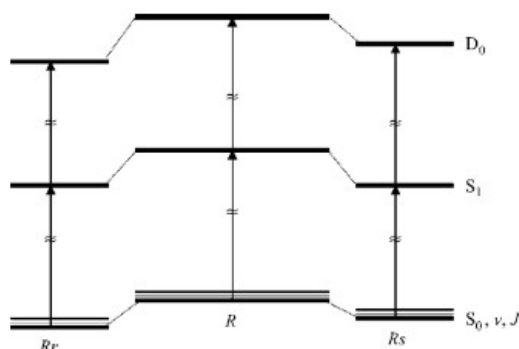
impossible de séparer leurs signaux quand ils sont dissous dans un environnement achiral. En pratique pour observer la discrimination chirale par RMN, il est nécessaire de faire réagir les deux énantiomères avec une entité chirale énantiomériquement pure, ce qui va se traduire par l'apparition de deux spectres, un par énantiomère. Lorsque la séparation spectrale est suffisante, la détermination de la composition énantiomérique du mélange devient possible.

La détermination de la composition d'un mélange d'énantiomères associé à plusieurs molécules chirales, par chromatographie ou par RMN, est un défi majeur, car malgré leur efficacité et leur précision et sensibilité, des inconvénients demeurent. Par exemple la chromatographie est une technique indirecte et pas in situ. Elle reste cependant intéressante pour de nombreuses applications, incluant la séparation des acides aminés ou des peptides.

*La reconnaissance chirale en phase gaz* : C'est la capacité d'une sonde chirale à différencier entre les deux énantiomères d'une molécule en phase gaz. On peut voir ceci au niveau moléculaire comme une « poignée de main » entre molécules : une main D reconnaît une main D ou G (comme des pieds reconnaissent des chaussures). C'est un mécanisme central impliqué dans le métabolisme, y compris la perception des odeurs. Par exemple une molécule chirale qui interagit avec un récepteur chirale du système gustatif ou olfactif est capable de discriminer les énantiomères, et l'action des médicaments. Ce qui peut avoir des applications intéressantes pour la biochimie et la synthèse inorganique.

Des expériences en phase gaz sur des molécules neutres isolées permettent d'étudier la chiralité sans la perturbation engendrée par un solvant. La première expérience de reconnaissance chirale par complexation en phase gazeuse a été réalisée en jet moléculaire associé à une détection par fluorescence induite par laser (LIF)<sup>39</sup> et par ionisation multi-photoniques (REMPI)<sup>40</sup>. Ces expériences requièrent la présence d'un chromophore aromatique, et la reconnaissance chirale est basée sur un décalage énantioselectif des transitions électroniques, permettant la discrimination chirale :  $RR \neq RS$  (cf Figure 10). Elles peuvent être utilisées pour obtenir des informations, bien qu'indirectes,

sur la structure des complexes, en particulier sur le rôle du chromophore en tant que donneur ou accepteur de liaison hydrogène, le rôle de la dispersion et de la conformation dans l'énergie de liaison, et l'existence d'interactions OH... $\pi$ . La reconnaissance chirale en phase gaz a été étudiée et sondée au niveau élémentaire par REMPI à une couleur<sup>41,3</sup> par des expériences à double résonance IR-UV<sup>42</sup>, et par absorption dans les micro-ondes via la méthode de marquage chiral<sup>43</sup>.



**Figure 10:** Principe de reconnaissance de la chiralité dans les complexes refroidis par jet. La complexation d'un sélecteur chiral  $R$  par des sondes énantiomorphes  $r$  ou  $s$  entraîne des changements énantiométriques des niveaux d'énergie de l'état fondamental ( $S_0$ ), de l'état excité ( $S_1$ ) et ionique ( $D_0$ ), conduisant à différentes empreintes spectroscopiques en rotation, vibration, électronique ou photoionisation, d'après<sup>3</sup>.

## 2 Une méthode physique non-chiroptique : L'imagerie par explosion colombienne

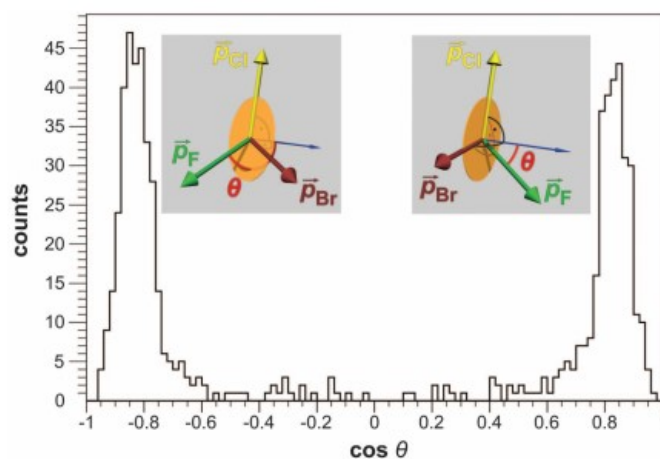
On décrit ici les expériences récentes sur l'explosion Coulombienne induite soit par laser<sup>44,45</sup> soit par rayonnement synchrotron<sup>36</sup>, soit par collision d'un faisceau d'ions avec un film mince de carbone<sup>46</sup>, et qui ont permis l'imagerie directe et la séparation de la structure tridimensionnelle des deux énantiomères, permettant d'attribuer leur configuration absolue en partant d'un mélange racémique (50% à gauche)(50% à droite) d'une espèce chirale en phase gazeuse, une méthode suggérée pour la première fois par Kitamura en 2001<sup>47</sup>.

L'imagerie par explosion Colombienne a été réalisée via deux approches expérimentales.

La première approche utilisée par Pitzer et al. en 2013<sup>44</sup>, montre qu'en suivant les

trajectoires des fragments résultant d'explosion Coulombienne induites par laser ou par lumière synchrotron en phase gazeuse sur des systèmes relativement simples, il est possible de déterminer la configuration stéréochimique absolue des énantiomères. Cette méthode emploie une approche type "imagerie" de détection en coïncidence électrons/ions COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy), appliquée ici au bromochlorofluorométhane, la molécule chirale prototypique la plus petite possible (à 5 atomes), et au bromodichlorométhane, un dérivé isotopique chiral. Un jet de gaz supersonique de molécules chirales traverse le faisceau laser femtoseconde (100 kHz, 40 fs) pour induire une photoionisation multiple conduisant à l'explosion Coulombienne : les fragments chargés (électrons et ions) sont accélérés par le spectromètre dans des directions opposées et projetés par un champ électrique statique vers deux détecteurs sensibles en position (PSD), où tous les électrons et les ions sont détectés en coïncidence événement par événement. Les moments en 3D de tous les cations peuvent être dérivés à partir de leurs positions d'impact sur le détecteur, ainsi que du temps de vol mesuré.

Dans la photoionisation et la fragmentation moléculaire, les moments des photons et des électrons sont généralement négligeables comparés aux moments des fragments ioniques induits par explosion Coulombienne. Par conséquent, dans un faisceau moléculaire froid, la somme des vecteurs quantités de mouvement doit être proche de zéro en raison de la conservation de la quantité de mouvement pour un énantiomère donné. En principe, l'attribution de la configuration absolue est déjà possible, une fois que quatre fragments chargés (par exemple,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{F}^+$  et  $\text{CH}^+$  pour  $\text{CHBrClF}$ ) ont été détectés en coïncidence, pour définir un angle  $\theta$ , indiquant si les quantités de mouvement du brome, du chlore et du fluor forment un système de coordonnées droit ou gauche et orientent donc le système (cf Figure 11).



**Figure 11** : Discrimination chirale pour CHBrClF. L'histogramme du cosinus de l'angle de chiralité  $\theta$  montre la séparation nette entre les énantiomères de l'échantillon racémique de CHBrClF. Le pic aux valeurs négatives de  $\cos(\theta)$  correspond à l'énantiomère S, tandis que celui aux valeurs positives correspond à l'énantiomère R, des configurations établies de façon absolue<sup>44</sup>.

Cette méthode, mise en œuvre récemment, a l'avantage d'être la seule qui mesure la chiralité moléculaire en phase gaz d'une façon directe et absolue sans qu'il soit nécessaire de comparer avec des calculs numériques.

La deuxième approche poursuivie par Herwig et al.<sup>46</sup> sur (R, R) -2,3-didéutérooxirane repose sur l'imagerie d'explosion Coulombienne induite par collision sur une feuille de carbone. Les molécules d'oxirane doublement deutérées sont ionisées dans cette expérience dans une source d'ions et accélérées jusqu'à 2 MeV, puis sélectionnées en masse. Les électrons rapides sont éliminés en moins d'une femtoseconde lors de l'impact sur une feuille de carbone ultrafine, durée pendant laquelle la position des noyaux peut être considérée comme gelée. Les ions résultants subissent une forte répulsion Coulombienne et sont enregistrés avec les techniques d'imagerie, ce qui conduit à la discrimination de leurs structures moléculaires en 3D.

### 3 Méthodes chiroptiques (hors PECD)

Les asymétries dans l'interaction de la lumière polarisée avec des molécules chirales ont été étudiées depuis les expériences de Pasteur sur l'activité optique. Comme définies plus

haut, les méthodes chiroptiques sont des spectroscopies qui utilisent une lumière polarisée linéairement ou circulairement pour sonder la matière et donnant des réponses spectrales opposées pour les deux énantiomères d'une substance chirale.

Récemment, avec « la révolution dipolaire », de nouvelles méthodes de discrimination chirales qui, contrairement au CD, reposent purement sur l'approximation dipolaire électrique, sont apparues. Ces méthodes engendrent de fortes signatures chiroptiques adaptées à la phase gaz et qui par conséquent permettent de s'intéresser à la matière sous sa forme la plus pure, sans solvant ni substrat et dans laquelle la faible densité permet de négliger les interactions inter-moléculaires. C'est le cas des méthodes M3MW, PECD et PXCD<sup>48</sup> et l'effet ESCARGOT<sup>49</sup>, sur certaines desquelles nous reviendrons.

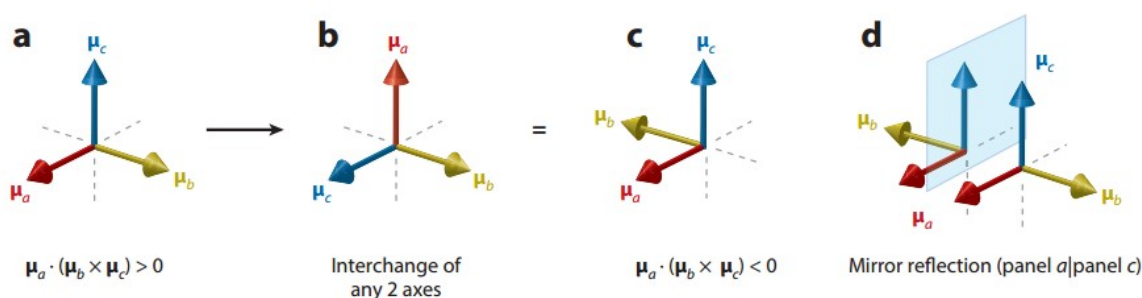
### **3.1 Spectroscopie micro-onde (M3WM)**

Une nouvelle approche pour l'étude des molécules chirales en phase gazeuse par spectroscopie rotationnelle à large bande et haute résolution, a été proposée en 2013 par Patterson, Schnell et Doyle<sup>50</sup>. Elle repose sur l'utilisation de trois oscillations micro-ondes, de façon cohérente, non linéaire et résonante. Cette nouvelle méthode d'attribution de la stéréochimie des molécules chirales à l'aide de champs micro-ondes<sup>51</sup>, offre des perspectives prometteuses pour la manipulation et la séparation des énantiomères en phase gazeuse. Etant donné que les spectres de rotation des molécules dépendent de leurs moments d'inertie et donc de la distribution des masses atomiques au sein des molécules, la spectroscopie de rotation est très sélective et sensible même aux plus petits changements structurels ou de masse. En conséquence, les isomères, les conformères et les isotopes présentent des spectres de rotation distincts, de sorte qu'un spectre de rotation donne une signature très sélective.

Contrairement au CD qui repose sur l'interférence entre le moment dipolaire électrique et le moment dipolaire magnétique détecté lors d'une irradiation par une lumière polarisée circulaire (cf partie B.3.4), la M3WM est une méthode purement dipolaire électrique basée sur l'orthogonalité des champs micro-ondes employés, dans le « triangle » à 3 ondes.

Bien que l'on puisse définir n'importe quelle orientation des axes d'inertie pour que deux des moments dipolaires soient positifs, l'orientation et donc le signe de la troisième composante seront fixes. Il en résulte alors un système de coordonnées orienté qui code intrinsèquement une nouvelle mesure de la chiralité. La quantité définie par le triple-produit des moments dipolaires change de signe par inversion spatiale, et reste le même dans une symétrie de retournement temporel. C'est donc une mesure de la vraie chiralité<sup>1</sup>.

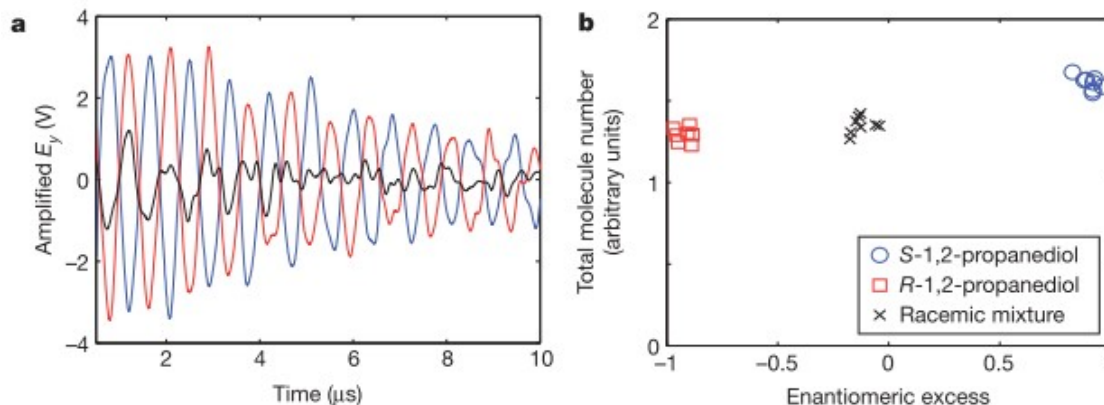
La Figure 12 montre schématiquement la projection de  $\mu_a \cdot (\mu_b \wedge \mu_c)$  pour chaque énantiomère d'une molécule chirale à symétrie C1, cette quantité présente des signes opposés pour les deux énantiomères et est nulle pour toute molécule achirale.



**Figure 12 :** (a) Composantes des moments dipolaires orthogonaux généralisés  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  et  $\mu_c$  avec un triple produit positif. (b) Deux composantes sont interchangées, ce qui donne le cadre d'axe illustré dans le panneau (c) qui présente un triple produit négatif de dipôles. (d) Les géométries des panneaux a et c, sont des énantiomères l'un de l'autre et ont des produits triples des moments dipolaires de signes opposés<sup>51</sup>.

Les trois constantes rotationnelles A, B et C et les valeurs des moments dipolaires électriques correspondants  $|\mu_a|$  et  $|\mu_b|$  et  $|\mu_c|$ , déterminent les niveaux d'énergie rotationnelles spécifiques à une molécule, et leurs signes déterminent sa chiralité<sup>50 52</sup>. Le signe de chaque paire des trois moments dipolaires est arbitraire mais le produit change de signe en changeant l'énantiomère. Par exemple, en interrogeant d'abord  $\mu_b$  et  $\mu_a$  avec deux champs orthogonaux, les phases des signaux moléculaires obtenus lors du déclin d'induction libre (FID) dans la troisième direction orthogonale impliquant la transition  $\mu_c$  diffèrent de  $\pi$  radians entre les énantiomères en raison du changement de signe du

produit triple  $\mu_a \cdot (\mu_b \wedge \mu_c)$  (cf Figure 13).



**Figure 13:** **a)** Les traces de déclin d'induction libre dépendantes des énantiomères du S-1,2-propanediol (trace bleue), du R-1,2-propanediol (rouge) et du 1,2-propanediol racémique (noir). Les énantiomères opposés présentent une différence de phase de 180°. **b)** Mesures répétées de l'excès énantiomérique (axe horizontal) et du nombre total de molécules (axe vertical) pour le 1,2-propanediol S, R et racémique, d'après<sup>50</sup>.

Cette technique est bien adaptée à l'analyse d'un mélange de molécules, un avantage unique par rapport aux autres techniques, permettant aussi la distinction de certains conformères, et procurant une mesure fine de l'ee<sup>53,54</sup>.

### 3.2 Lumière polarisée et chiralité

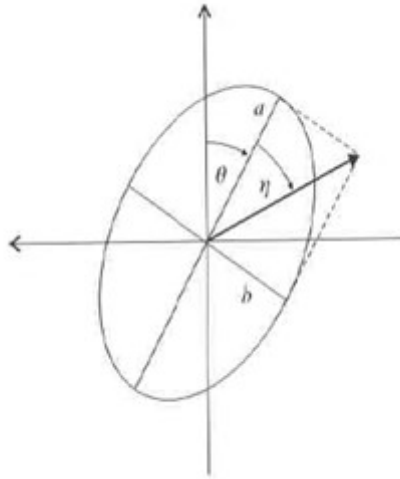
La lumière polarisée a été découverte par Malus en 1809. Elle représente la principale sonde de la chiralité moléculaire. Par convention, la polarisation de la lumière décrit la vibration du champ électrique perpendiculaire au plan de propagation de la lumière. Pour définir la lumière polarisée, on doit définir d'abord les paramètres de Stokes.

#### 3.2.1 Les paramètres de Stokes

Les paramètres de Stokes donnent une définition de l'état de polarisation de la lumière. La manifestation la plus simple d'une lumière polarisée, est celle d'une onde plane monochromatique se propageant dans la direction z, et qui peut être décrite sous forme d'une somme de deux ondes cohérentes polarisées linéairement dans les directions x et y.

$$\vec{E} = \tilde{E}_x \vec{i} + \tilde{E}_y \vec{j} \quad (1.1)$$

Où,  $i, j$  et  $k$  sont les vecteurs unitaires du repère cartésien  $(x, y, z)$ , et  $\vec{i} \wedge \vec{j} = \vec{k}$ . La polarisation est déterminée par les phases et les normes relatives de l'amplitude complexe de  $\vec{E}_x$  et  $\vec{E}_y$ . Par exemple si  $\vec{E}_x$  et  $\vec{E}_y$  possèdent les mêmes phases, la polarisation est dite linéaire et si leurs normes sont égales et déphasées de  $\frac{\pi}{2}$ , la polarisation est circulaire.



**Figure 14 :** Ellipse de polarisation.

En utilisant la convention traditionnelle qui veut que la polarisation circulaire droite (ou resp. gauche) est une rotation en fonction du temps des vecteurs champs électriques dans le sens des aiguilles d'une montre (ou resp. dans le sens contraire) pour un observateur qui fait face à la source, on peut écrire le vecteur champ électrique pour une polarisation gauche ou droite comme suit :

$$\vec{E}_G^D = \frac{1}{\sqrt{2}} E^{(0)} \left( \vec{i} + e^{\mp \frac{\pi}{2}} \vec{j} \right) e^{(kz - \omega t)} \quad (1.2)$$

L'état de polarisation pure et le plus général est représenté par une ellipse illustrée sur la figure 14, ou l'ellipticité  $\eta$  est déterminée par le rapport entre le petit axe  $b$  et le grand axe  $a$  de l'ellipse selon :

$$\tan \eta = \frac{b}{a} \quad (1.3)$$

L'orientation de l'ellipse est caractérisée par l'angle azimutal  $\theta$ , entre le grand axe  $a$  et l'axe des  $x$  et puisque  $a$  et  $b$  sont les amplitudes relatives des deux ondes déphasées de  $\frac{\pi}{2}$ , un facteur de phase est associé à l'axe  $b$ , donc avec ce choix de signe une orientation



positive correspond à une ellipticité droite. Si  $a^2 + b^2 = 1$ , a et b peuvent être considérés comme la partie réelle et imaginaire du vecteur de polarisation complexe  $\vec{\pi}$  d'où :

$$\vec{E} = E^{(0)} (\tilde{\pi}_x \vec{i} + \tilde{\pi}_y \vec{j}) e^{(kz - \omega t)} \quad (1.4)$$

Pour spécifier l'état de polarisation d'une onde monochromatique plane: l'intensité I, l'angle azimutal  $\theta$  et l'ellipticité  $\eta$ , peuvent être extraits de la représentation complexe de l'onde et sont connues sous le nom des quatre paramètres de Stokes<sup>55</sup> :

$$S_0 = E^{(0)2} (\tilde{\pi}_x \tilde{\pi}_x^* + \tilde{\pi}_y \tilde{\pi}_y^*) = E^{(0)2} \quad (1.5)$$

$$S_1 = E^{(0)2} (\tilde{\pi}_x \tilde{\pi}_x^* - \tilde{\pi}_y \tilde{\pi}_y^*) = E^{(0)2} \cos(2\eta) \cos(2\theta) \quad (1.6)$$

$$S_2 = -E^{(0)2} (\tilde{\pi}_x \tilde{\pi}_y^* + \tilde{\pi}_y \tilde{\pi}_x^*) = E^{(0)2} \cos(2\eta) \sin(2\theta) \quad (1.7)$$

$$S_3 = -iE^{(0)2} (\tilde{\pi}_x \tilde{\pi}_y^* - \tilde{\pi}_y \tilde{\pi}_x^*) = E^{(0)2} \sin(2\eta) \quad (1.8)$$

où  $S_0$  représente l'intensité totale du faisceau lumineux,  $S_1$  indique le flux en polarisation linéaire selon des axes horizontaux et verticaux,  $S_2$  décrit le flux en polarisation linéaire selon des axes à  $\pm 45^\circ$  et  $S_3$  le flux en polarisation circulaire contenue dans le faisceau lumineux. Pour une onde totalement polarisée, on obtient  $S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (1.9)$ .

Dans le cas d'une onde partiellement polarisée on a  $S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (1.10)$ . On introduit P qui représente le rapport de l'intensité du faisceau polarisée sur l'intensité totale et est qualifié comme le degré de polarisation. P est nul dans le cas d'une onde non polarisée et égal à 1 pour une onde totalement polarisée, avec :

$$P = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}}}{S_0} \quad (1.11)$$

En introduisant  $S_4$ , qui est l'intensité de lumière non polarisée contenue dans le faisceau lumineux incident, on obtient  $S_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} + S_4 \quad (1.12)$

Remarque :

Les paramètres de Stokes sont décrits par une représentation matricielle de la densité

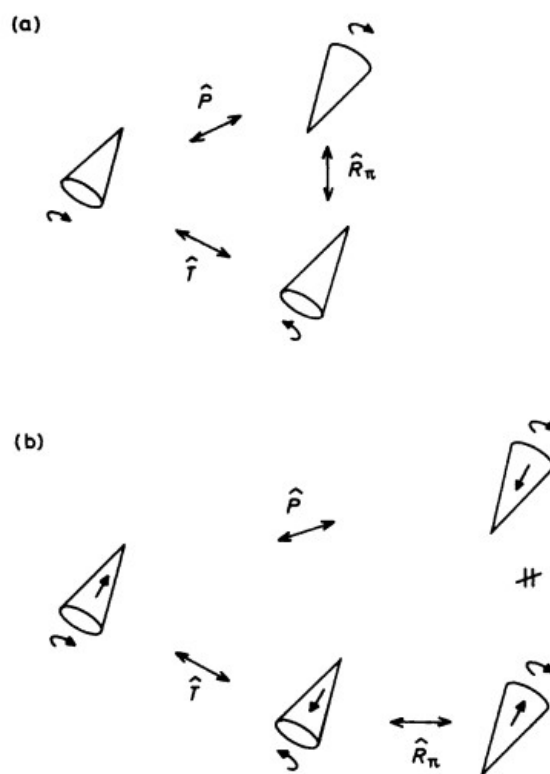
des états dans un système. Ils peuvent être décrits sans dimension sous la forme suivante  $s_i = S_i/S_0$  donnant ainsi :

$$1 = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} + s_4 \quad (1.13)$$

### 3.2.2 Vraie ou fausse chiralité : Exemple de la lumière

Afin de distinguer la chiralité des autres types de dissymétries, Barron<sup>1</sup> a proposé une nouvelle définition qui découle directement du comportement d'objets énantiomorphes sous l'inversion d'espace et l'inversion du temps, et il suggère que le terme « chiral » soit réservé à l'avenir aux systèmes véritablement chiraux (dissymétriques ou énantiomorphes invariants dans le temps): « *True chirality is exhibited by systems that exist in two distinct enantiomeric states that are interconverted by space inversion but not by time reversal combined with any proper spatial rotation* ».

Considérons un cône tournant autour de son axe de symétrie (cf Figure 15a), étant donné que l'image du cône par inversion d'espace n'est pas superposable à l'original, on pourrait penser qu'il s'agit d'un objet chiral. Cependant, selon la nouvelle définition ci-dessus, il s'agit d'une fausse chiralité, car l'inversion du temps T suivie d'une rotation  $R_\pi$  de 180° autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie génère le même objet que celui généré par inversion de l'espace. Néanmoins, si le cône en rotation se déplace également le long de l'axe de rotation (translation), l'inversion du temps suivie de la rotation de 180° autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de rotation génère maintenant un objet différent de celui généré par l'inversion d'espace (cf Figure 15b). Ainsi, un cône tournant en rotation présente une vraie chiralité.



**Figure 15** : l'effet de l'opérateur de parité  $P$ , opérateur d'inversion du temps  $T$ , et l'opérateur de rotation sur a) un cône tournant stationnaire b) un cône tournant animé d'un mouvement de translation, d'après<sup>1</sup>.

Si on considère les photons d'un rayonnement polarisé circulairement (CPL) se propageant sous la forme d'une onde plane, les états propres du moment angulaire de spin du photon sont caractérisés par  $s = 1$ ,  $m_s = \pm 1$ , correspondant aux projections du vecteur moment angulaire de spin parallèle ou antiparallèle à la direction de propagation. L'absence des états avec  $m_s = 0$  est liée au fait que les photons sont sans masse, et se déplacent donc toujours à la vitesse de la lumière. Ces photons effectuent un mouvement de translation comme celui du cône décrit précédemment (cf Figure 15b), leur spin est un analogue de la rotation du cône. Il s'agit donc d'un vrai objet chiral. Nous verrons ci-après plusieurs effets chiroptiques basés, via différents mécanismes, sur la reconnaissance chirale de photons chiraux avec des énantiomères moléculaires.

### 3.3 Aspect fondamental de l'interaction lumière / matière

Afin de connaître les observables inhérentes à l'interaction d'un énantiomère pur avec une onde lumineuse, qui encodent la chiralité d'une molécule donnée, il faut d'abord revenir sur quelques notions d'électromagnétisme et définir les moments multipolaires

électriques et magnétiques pour construire l'hamiltonien d'interaction dans le cas d'une molécule perturbée par un rayonnement électromagnétique. L'absorption et la photoionisation peuvent conduire à des effets chiroptiques tel que le dichroïsme circulaire en absorption (CD) ou le dichroïsme circulaire du photoélectron (PECD) qui seront abordés ultérieurement dans ce chapitre.

### 3.3.1 Moments multipolaires électriques

Nous suivons ici le formalisme de Landau and Lifshitz (1975)<sup>56</sup>. Le moment électrique d'ordre zéro d'un ensemble de charges ponctuelles  $e_i$  est la charge nette du moment monopolaire électrique :

$$q = \sum_i e_i \quad (1.14)$$

Le terme d'ordre 1 relatif au moment électrique d'un ensemble de charges ponctuelles repérées par  $\vec{r}_i$  s'écrit comme suit :

$$\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i \quad (1.15)$$

Où  $\vec{r}_i$  est le vecteur position de la charge  $i$ .

Le terme d'ordre 2 d'un ensemble de charges ponctuelles  $e_i$  est le tenseur du moment électrique quadripolaire qui se note ainsi :

$$\theta = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3\vec{r}_i \vec{r}_i - r_i^2 \mathbf{1}) \quad (1.16)$$

Où  $r_i^2$  est le produit scalaire  $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ . Et  $\mathbf{1}$  est le tenseur unité symétrique suivant  $\vec{i}\vec{i} + \vec{j}\vec{j} + \vec{k}\vec{k}$ .

$\theta_{\alpha\beta}$  est un tenseur de second rang symétrique de trace nulle, par conséquent :

$$\theta_{\alpha\alpha} = \theta_{xx} + \theta_{yy} + \theta_{zz} = 0 \quad (1.17)$$

Le tenseur se résume aux cinq composantes indépendantes suivantes :

$$\theta = \begin{pmatrix} \theta_{xx} & \theta_{xy} & \theta_{zz} \\ \theta_{yx} = \theta_{xy} & \theta_{yy} & \theta_{yz} \\ \theta_{zx} = \theta_{xz} & \theta_{zy} = \theta_{yz} & \theta_{zz} \end{pmatrix}$$

L'expression générale à l'ordre n s'écrit de la manière suivante :

$$\xi_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} = \frac{(-1)^{(n)}}{n!} \sum_i e_i r_i^{2n+1} \nabla_{i\alpha} \nabla_{i\beta} \nabla_{i\gamma} \dots \nabla_{i\nu} \left( \frac{1}{r_i} \right) \quad (1.18)$$

Où  $\nabla_{i\alpha} = \frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}}$  est symétrique pour tout n.

### 3.3.2 Moments multipolaires magnétiques

Le premier terme du moment magnétique d'un ensemble de charges ponctuelles en l'absence de champs magnétiques externes, est le moment magnétique dipolaire suivant :

$$\vec{m} = \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i \quad (1.19)$$

Où  $m_i$  et  $p_i$  sont respectivement la masse et la quantité de mouvement de la charge i. Le produit vectoriel  $(\vec{r}_i \wedge \vec{p}_i)$  est le moment angulaire orbital  $\vec{l}_i$  de la particule chargée, et le moment angulaire de spin  $\vec{S}_i$  contribue aussi dans l'expression du moment magnétique. Il peut s'écrire ainsi :

$$\vec{m} = \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \vec{L} \wedge g_i \vec{S}_i \quad (1.20)$$

Où  $g_i$  est la valeur de facteur de Landé g du spin de la particule i, en particulier  $g = 2.0023$  pour les électrons libres.

### 3.3.3 Cas d'une molécule perturbée par un rayonnement électromagnétique

La perturbation d'une molécule par un champ électromagnétique (EM) induit la création des moments multipolaires électriques et magnétiques oscillants, et la fonction d'onde de la molécule est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H\right)\psi = W\psi \quad (1.21)$$

Où  $H$  et  $W$  sont respectivement l'hamiltonien moléculaire non perturbé et l'hamiltonien multipolaire dynamique ou d'interaction lumière/matière :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{R}) \quad (1.22)$$

$$W = \underbrace{q(\phi)_0}_{E_1} - \underbrace{\mu_0(E_\alpha)_0}_{E_2} - \underbrace{\frac{1}{3}\Theta_{\alpha\beta}(E_{\alpha\beta})_0}_{M_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\chi_{\alpha\beta}^{(d)}(B_\alpha)_0(B_\beta)_0}_{M_2} \quad (1.23)$$

On s'est limité aux termes quadripolaires avec :

$E_1$ : La composante dipolaire électrique

$E_2$ : La composante quadripolaire électrique

$M_1$ : La composante dipolaire magnétique.

$M_2$ : La composante quadripolaire magnétique.

Et  $\chi_{\alpha\beta}^{(d)}$ : est le tenseur de susceptibilité diamagnétique

Il est à noter qu'en absence de  $W$ , la solution générale de l'équation de Schrödinger est l'état propre correspondant appelé **état stationnaire** :

$$\psi = \sum_j c_j \psi_j^{(0)} e^{-i\omega_j t} \quad (1.24)$$

Où  $c_j$  sont les coefficients indépendants du temps et  $\psi_j$  et  $\hbar\omega_j$  sont les vecteurs propres et les valeurs propres de  $H$ .

En présence d'une perturbation dépendante du temps  $W$ , la solution générale n'est plus stationnaire vu que les coefficients  $c_j$  dépendent du temps aussi.

Dans le cas d'un système non perturbé qui subit une petite perturbation harmonique de fréquence angulaire  $\omega$  liée à une onde plane, les fonctions d'ondes correspondantes peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi'_n = \left\{ \psi_n^{(0)} + \sum_{j \neq n} \left[ \tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta) + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots \right] \psi_j^{(0)} \right\} e^{-i\omega_n t} \quad (1.25)$$

Où le premier terme correspond à la solution de l'équation de Schrödinger statique (en absence de W) et les autres termes sont les termes de premier ordre de la perturbation harmonique. Après avoir défini l'hamiltonien d'interaction entre une onde EM et une molécule, nous pouvons introduire les effets chiroptiques induits par une telle interaction quand la molécule étudiée est chirale : le dichroïsme circulaire en absorption (CD) et le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) comme on le verra plus loin.

### 3.4 Effets chiroptiques basés sur CPL : Les CD

Depuis les premières observations de l'activité optique par Pasteur, ce phénomène a posé les jalons pour les méthodes chiroptiques permettant de déterminer la configuration relative des molécules chirales, telles que la dispersion rotatoire optique (ORD), le dichroïsme circulaire (CD), le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) et l'activité optique de Raman.

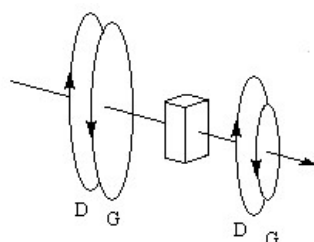
À un niveau plus général, le terme activité optique (AO) est utilisé pour désigner les effets de dichroïsme circulaire (CD) et de rotation optique (ORD) qui se produisent au-delà de la biréfringence (linéaire).

#### 3.4.1 Dichroïsme circulaire électronique en absorption

Pendant plus de cent ans, l'activité optique a été considérée principalement comme une propriété de réfraction des supports transparents, qui dépendait fortement de la configuration et de la conformation des molécules ou cristaux qui le constituent (Ex : la

biréfringence). Plus tard, l'étude de l'activité optique est entrée dans le domaine de la spectroscopie moléculaire par étapes, avec l'étendu du comportement de l'activité optique dans les bandes d'absorption par Cotton et plus tard par Kuhn.

Le dichroïsme circulaire (CD), se manifeste suite à l'interaction de la lumière polarisée circulairement avec des molécules chirales. Les observables essentielles à cette interaction, mettent en œuvre une reconnaissance chirale lumière/matière, qui se manifeste par une asymétrie dans l'absorption de la lumière polarisée circulairement gauche et droite par l'échantillon chiral non racémique. Il est strictement associé à la chiralité, car il est une manifestation de la discrimination des énantiomères<sup>14</sup>. Pour une description quantitative et standardisée du CD, on définit  $I_0$  l'intensité de la CPL qui frappe une cellule qui contient l'un des énantiomères d'une molécule chirale donnée souvent en solution et  $I$  celle qui en sort (Figure 16) :



**Figure 16** : deux ondes polarisées circulairement droite et gauche, avant et après traversé de l'échantillon chiral.

L'absorbance ( $A$ ) est l'atténuation du flux de photons après traversé de l'échantillon étudié, elle s'écrit en se référant à la loi de Beer-Lambert comme suit :

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon CL \quad (1.26)$$

C'est-à-dire que le signal enregistré est proportionnel à :

$C$  = la concentration en mol/l

$\varepsilon$  = le coefficient d'absorption ou d'extinction molaire.



L= la longueur d'interaction.

Lorsque la lumière traverse une substance active (chirale) absorbante, les rayons polarisés circulairement gauches et droites sont absorbés différemment, c'est-à-dire  $\epsilon_L \neq \epsilon_R$ , la différence est appelée dichroïsme circulaire :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L(W_m) - \epsilon_R(W_m) \quad (1.27)$$

Avec  $W_m$  l'énergie moyenne absorbée par molécule, par seconde qu'on peut exprimer de la manière suivante :

$$W_m = \frac{\pi\omega|V_{m0}|^2\rho_m(\omega)}{2\hbar} \quad (1.28)$$

$\rho_m$  est la densité de probabilité d'une transition électronique de l'état initial vers l'état excité  $0 \rightarrow m$ ,  $V_{m0}$  est le terme d'interaction entre la molécule et l'onde électromagnétique suivant la théorie des perturbations dépendantes du temps, qui sera développée ultérieurement.

Pour expliquer cette interaction entre une molécule chirale et un photon chiral, on a besoin de représenter les vecteurs de polarisation de la lumière polarisée circulaire. - et + font référence aux extinctions obtenues avec une lumière polarisée circulairement gauche et droite respectivement.

Les composantes électriques et magnétiques pour les polarisations gauche (LCP) et droite (RCP) de la lumière sont définies dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Composantes électriques et magnétiques pour les polarisations LCP et RCP.

	Electriques	Magnétiques
RCP (droite)	$\vec{e}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\vec{h}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix}$
LCP (gauche)	$\vec{e}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	$\vec{h}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$

Le CD résulte simplement de la combinaison des interactions dipolaire électrique ( $\mu$ ) et

dipolaire magnétique ( $\mathbf{m}$ ) de la molécule avec les champs de rayonnements électriques et magnétiques respectivement  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ , et l'hamiltonien d'interaction correspondant  $W$  s'exprime ainsi :

$$W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (1.29)$$

Il s'écrit pour les polarisations droite et gauche respectivement comme suit :

$$W_{\pm} = -(\boldsymbol{\mu}_{\pm}) \cdot \mathbf{E}_0 - (\mathbf{m}_{\pm}) \cdot \mathbf{H}_0 \quad (1.30)$$

Où  $W_+$  et  $W_-$  se rapportent respectivement à l'interaction avec une lumière polarisée circulairement (CPL) droite et gauche. L'introduction de  $\mu_+$  et  $\mu_-$  implique la décomposition des moments linéaires en composantes circulaires. Le moment magnétique ( $\mathbf{m}$ ) peut être décomposé de la même façon, mais en faisant ainsi, il sera souhaitable de maintenir le même type de relations de phase qui existe entre  $\mathbf{m}$  et  $\boldsymbol{\mu}$  et entre  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{E}$  conformément au tableau ci-dessus<sup>57</sup>.

En définissant temporairement un opérateur réel

$$g = -i \mathbf{m}, \text{ tel que : } m_{\pm} = \frac{\pm g_x + i g_y}{\sqrt{2}}$$

$$\text{L'équation devient alors : } W_{\pm} = \frac{-(\mu_x E_0 \pm g_x H_0) - i(\pm \mu_y E_0 + g_y H_0)}{\sqrt{2}} \quad (1.31)$$

En faisant la moyenne de toutes les orientations possibles des molécules et en utilisant la relation suivante :

$$\langle \mu_x g_x \rangle = \langle \mu_y g_y \rangle = \frac{\mu g}{3} \quad (1.32)$$

Le terme d'interaction se réduit alors à :

$$W_{\pm}^2 = \frac{\mu^2 E_0^2}{3} + \frac{g^2 H_0^2}{3} \pm \frac{2(\mu \cdot g)}{3} E_0 H_0 \quad (1.33)$$

Dans le cas de l'absorption d'un photon par une molécule chirale, celle-ci passe à l'état excité, transitions pour lesquelles on peut définir :  $D_{Om}$ ,  $G_{Om}$  et  $R_{Om}$  qui sont les

expressions de l'absorption dipolaire électrique, de l'absorption dipolaire magnétique et de la force rotationnelle, respectivement avec :

$$\begin{aligned} D_{Om} &= (\mu_{Om})^2 = \overrightarrow{\mu_{om}} \cdot \overrightarrow{\mu_{mo}} \\ G_{Om} &= (m_{Om})^2 = \overrightarrow{m_{om}} \cdot \overrightarrow{m_{mo}} \\ R_{Om} &= -\overrightarrow{\mu_{om}} \cdot \overrightarrow{g_{om}} \end{aligned}$$

En faisant les substitutions de ces trois termes dans l'équation (1.33), elle devient :

$$(W_{\pm})_{om}^2 = \frac{8\pi I}{3c} \left[ \frac{D_{om}}{n} + nG_{om} \mp 2R_{om} \right] \quad (1.34)$$

L'intensité instantanée du rayonnement ( $I$ ) est donnée par le vecteur de Poynting= $\left(\frac{c}{4\pi}\right) E \cdot H$ , la moyenne de ce dernier sur un cycle nous donne l'intensité scalaire moyenne en fonction de  $n$ , l'indice du milieu :

$$I = |\vec{S}| = \frac{cnE_0^2}{8\pi} = \frac{cH_0E_0}{8\pi} = c \frac{H_0^2}{n8\pi} \quad (1.35)$$

Ainsi, on peut écrire le coefficient d'absorption en fonction des paramètres  $V_{\pm}$  et  $W_m$  calculés précédemment et en faisant appel aux trois éléments matriciels suivant  $D_{Om}$ ,  $G_{Om}$  et  $R_{Om}$  :

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{4\pi^2 \omega N}{3 * (2303) \hbar c} \left[ \frac{D_{om}}{n} \rho(\omega) + n\tau(\omega)G_{om} \mp 2\sigma(\omega)R_{om} \right] \quad (1.36)$$

Enfin, le dichroïsme circulaire sera alors défini de la manière suivante :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_- - \varepsilon_+ = \frac{16\pi^2 \omega N \sigma(\omega) R_{om}}{3 * (2303) \hbar c} \quad (1.37)$$

Ainsi, le facteur de Kuhn associé s'écrit :

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 2 \frac{\varepsilon_- - \varepsilon_+}{\varepsilon_- + \varepsilon_+} \quad (1.38)$$

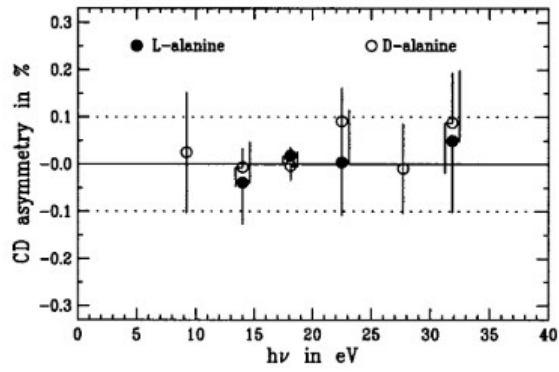
Le CD en absorption n'a pas de contribution E1 (disparue dans la soustraction  $\varepsilon_- - \varepsilon_+$ ). On peut montrer que cela est dû à des raisons de symétrie du fait que le CD est une sonde intégrale (contrairement au PECD comme on le verra plus loin). Une autre façon de

comprendre pourquoi le CD n'a pas d'origine dipolaire électrique (E1) est que dans cette approximation, on néglige les variations spatiales du champ électrique de la lumière, considéré comme uniforme à l'échelle de la molécule, qui ne peut donc « sentir » le « pitch » (l'hélice) spatial de la lumière, i.e. la chiralité. Le CD résulte donc de termes d'interférences entre les interactions dipolaires électriques et magnétiques. Ceci donne lieu à des asymétries d'absorption relatives faibles ( $g \sim 10^{-3}, 10^{-5}$ ), si bien qu'il est peu utilisé pour l'étude de système chiraux en phase gaz (milieu dilué de très faible densité). C'est en revanche une méthode bien adaptée à la phase condensée fournissant des données 2D (CD vs  $h\nu$ ), et très largement répandue en chimie organique, biochimie structurale ainsi que dans l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire, étant donné qu'elle fournit des informations sur la stéréochimie moléculaire globale (conformation et configuration).

Une des applications bien établies du CD (en biologie structurale) est l'étude de la structure secondaire des biopolymères tels que les protéines ou les médicaments<sup>58</sup>. Il existe quelques rares études de CD en absorption, obtenue en phase gazeuse à 1 photon, par exemple une étude sur le camphre dans l'UV ( $\sim 190$  nm)<sup>59</sup>.

L'extension du CD en phase gaz au régime multiphotonique (REMPI), peut atteindre, en mesurant le rendement total d'ion (total ion yield), un CD relatif de l'ordre  $10^{-2}$ <sup>60,61,62</sup>. Cette technique peut révéler dans certains cas un CD spécifique aux conformères<sup>63,64</sup>.

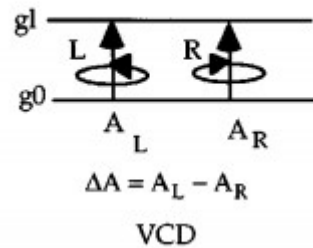
Dans le VUV, une des rares mesures du CD en phase gaz à un photon le fut par rendement d'ions sur l'acide aminé alanine<sup>65</sup>. Les mesures n'ont pu donner qu'une limite supérieure de  $10^{-3}$  (cf Figure 17). Les barres d'erreur démontrent la difficulté des mesures de CD en phase gaz dans le VUV avec une source synchrotron (onduleur) dont l'hélicité ne bascule que lentement ( $\sim 1$  sec) (à plus basse énergie, i.e. jusqu'à  $\sim 9$  eV, il est possible d'utiliser des modulateurs acousto-optiques).



**Figure 17 :** CD dans le VUV de l'acide aminé chiral alanine en phase gaz orienté au hasard, mesuré par rendement total d'ions, d'après<sup>65</sup>.

### 3.4.2 Dichroïsme circulaire vibrationnel en absorption (VCD)

Le dichroïsme circulaire vibrationnel infrarouge connu sous le nom de (VCD) a été découvert au début des années 1970. Il résulte des interactions du rayonnement avec la matière qui dépasse l'approximation dipolaire électrique, suite à l'interférence des moments dipolaires électriques et dipolaires magnétiques des transitions vibrationnelles dans l'infrarouge (IR). De fait, le VCD est une extension du CD électronique aux transitions vibrationnelles<sup>14</sup> (cf Figure 18).



**Figure 18 :** Diagramme de niveau d'énergie illustrant les définitions des formes de base du VCD.

Il est calculé comme suit :

$$\Delta A = A_L(\bar{\nu}) - A_R(\bar{\nu}) \quad (1.39)$$

avec  $A_L$  et  $A_R$  les absorbances relatives aux ondes à polarisations gauche et droite, respectivement.

Comme pour le CD, l'intensité du VCD est proportionnelle à la force rotationnelle qui est

la partie imaginaire du produit scalaire des moments dipolaires électriques et dipolaires magnétiques :

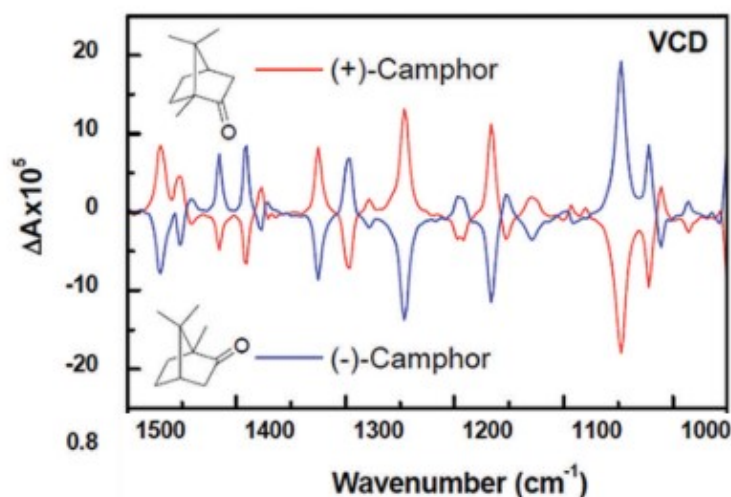
$$R_i = \text{Im}(\mu_i \cdot m_i) \quad (1.40)$$

Il s'agit d'une interférence entre les moments de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique de la molécule pour les transitions vibrationnelles infrarouges. Le facteur d'anisotropie du VCD :  $g = \frac{\Delta A}{A} \sim 10^{-4} - 10^{-6}$  est 10 à 100 fois plus petit que celui du CD électronique, ce qui ne le rend pas adapté à la phase gaz, et à notre connaissance il n'existe pas de mesures de VCD en phase gaz. Pour un mode de vibration donné, le produit scalaire peut être positif ou négatif, selon que les vecteurs  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{m}_i$  sont orientés approximativement dans la même direction ou dans des directions opposées, c'est à dire selon l'énantiomère.

Beaucoup d'expériences VCD ont été réalisées sur des molécules chirales en solution<sup>66</sup>, et ont aussi servi à la détermination d'excès énantiomériques (ee).

Actuellement, les chercheurs et les ingénieurs utilisent couramment le VCD, de par ses applications dans divers domaines, notamment la chiralité moléculaire, la synthèse asymétrique, la catalyse chirale, et la pharmacologie...etc.

Le VCD, comme le CD électronique, est sensible aux informations fournies par la stéréochimie moléculaire concernant la structure, la conformation et à la configuration de la molécule chirale. Un avantage du VCD par rapport au CD électronique est la plus grande variété de chromophores accessibles<sup>67</sup> et la plus grande facilité de réaliser des calculs correspondants, avec en outre les informations structurales riches liées aux différents modes vibrationnels mis en jeu.



**Figure 19** : Les spectres VCD (IR) en solution des deux énantiomères du camphre<sup>68</sup>.

## C - Discrimination chirale par AR-PES : Le PECD

Nous abordons ici l'origine et les propriétés de l'effet chiroptique au cœur de cette thèse : le PECD dont la découverte a initié la révolution dipolaire dans le domaine chiroptique. L'approximation dite dipolaire électrique basée sur l'approximation du champ électrique uniforme, permet de réduire à l'unité le terme d'interaction en  $\exp(ikr)$ , introduit dans l'hamiltonien d'interaction matière - rayonnement. Les effets d'ordres supérieurs tel que les effets quadripolaires électriques et magnétiques sont négligés, et on ne prend en compte que la composante dipolaire électrique ( $E_1$ ), dans l'hamiltonien d'interaction, qui est différente de zéro pour le PECD car reposant sur une mesure différentielle résolue en angle : l'AR-PES (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy). Cette approximation aura des conséquences sur la distribution angulaire des photoélectrons (PAD) (que l'on expliquera dans la partie C.1.2), et va maximiser l'amplitude de l'effet chiroptique associé aux molécules chirales nous permettant de nous intéresser à la matière très diluée (phase gaz). A noter cependant que des effets non-dipolaires électriques ( $E_2$ ) peuvent aussi donner des asymétries (modérées) dans les PAD sur des molécules non chirales. Nous les négligerons par la suite<sup>69</sup>.

# 1 Photoionisation et distribution angulaire

## 1.1 Section efficaces et paramètres d'anisotropie

La section efficace d'absorption est définie par le rapport du nombre de photons absorbés par seconde sur le flux incident par unité de temps et de surface. Après absorption en couche de valence, dans le cas d'une transition particulière  $i \rightarrow f$ , en négligeant les processus de relaxation électronique (approximation du cœur gelé), et dans le cas non relativiste, la section efficace partielle est donnée dans l'approximation dipolaire électrique par<sup>70</sup> :

$$\sigma_{if}(h\nu) = \frac{4\pi^2 \alpha a_0^2}{3} h\nu |M_{if}|^2 \quad (1.41)$$

Où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $a_0$  est le rayon de Bohr, et  $h\nu$  est l'énergie du photon en Rydberg (1 Ry = 13.6 eV). Dans l'approximation dipolaire électrique, les éléments de matrice  $M_{if}$ , décrivent la transition dipolaire entre l'état initial  $i$  et l'état final  $f$ , où  $\sum_{\mu} r_{\mu}$  est l'opérateur dipolaire du système à  $n$  électrons  $|M_{if}|^2 = |\langle f | \sum_{\mu} r_{\mu} | i \rangle|^2$ .

Dans le cas de la photoionisation, l'état final du photoélectron  $|f\rangle$  est un état du continuum électronique (convolué au cœur ionique). Dans le formalisme de la diffusion en ondes partielles, on considère la photoionisation comme une demi-collision électron-ion et la fonction d'onde associée peut être décrite par la superposition d'ondes partielles :

$$|f\rangle = \psi = \sum_{k,m} a_k \psi_{l,m}$$

Dans l'étude des distributions angulaires de photoélectrons de molécules achirales orientées au hasard dans le repère du laboratoire, on introduit la section efficace partielle différentielle qui fait apparaître le paramètre d'anisotropie de distribution angulaire  $\beta$ , une observable caractéristique de la photoionisation :

$$\frac{d\sigma_{if}(h\nu)}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma_{if}(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta_{if}(h\nu) P_2(\cos \theta)] \quad (1.42)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre le champ électrique de l'onde incidente (dans le cas d'une polarisation linéaire) et la direction d'émission de l'électron et  $P_2(\cos(\theta))$  constitue le



polynôme de Legendre d'ordre 2.

Si on se place à une valeur  $\theta = 54.7$  (l'angle magique), en supposant 100 % de polarisation linéaire, ce polynôme devient nul, par suite la section efficace différentielle devient proportionnelle à la section efficace intégrale. Les mesures à n'importe quelle autre valeur de  $\theta$ , donnent des informations sur  $\beta_{if}$  si  $\sigma_{if}$  est connu.

Le paramètre d'anisotropie dépend des éléments de matrice  $M_{if}$  et du déphasage entre les ondes partielles sortantes de l'électron émis, dans un modèle simplifié faisant l'hypothèse du couplage spin-orbite LS du système (moment angulaire orbital  $\vec{L}$ , moment de spin  $\vec{S}$ ), est donné par :

$$\beta_{if} = \frac{l(l-1)R_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)R_{l+1}^2 - 6(l+1)R_{l-1}R_{l+1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)[lR_{l-1}^2 + (l+1)R_{l+1}^2]} \quad (1.43)$$

$R_{l-1,l+1}$ , est un terme radial,  $\delta_{l+1,l-1}$  est un terme de phase des ondes partielles, cette formule est connue sous le nom du modèle de Cooper-Zare<sup>71</sup>.

## 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer et principe de Franck-Condon

- L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'hamiltonien d'une molécule isolée en interaction avec une onde électromagnétique (EM) s'écrit comme suit :

$$H = - \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{Ai} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.44)$$

Avec :

$R_{AB} = |r_A - r_B|$  est la distance entre le noyau A et le noyau B.

$|r_A - r_i|$  : est la distance entre l'électron i et le noyau A.

$|r_i - r_j|$  : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

Les deux premiers termes de cet Hamiltonien correspondent à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, les trois derniers termes correspondent à l'énergie potentielle, qui peut être décomposée en interactions noyau-noyau, noyau-électron, et interactions électron-électron. De là, il est évident que le terme qui empêche de séparer l'hamiltonien en une partie nucléaire et une électronique est le quatrième terme qui dépend de la distance entre les noyaux et les électrons. La solution à ce problème consiste à considérer leur grande différence de masse relative, ce qui permet de traiter les noyaux comme s'ils étaient fixés dans l'espace et de mesurer l'étude du mouvement des électrons comme reposant sur une adaptation adiabatique au mouvement des noyaux. Ceci est connu sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer (BH) et permet de décomposer l'hamiltonien atomique en deux parties, électronique et nucléaire.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_A \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.45)$$

$$\hat{H}_N = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.46)$$

- Le principe de Franck-Condon (FC)

Le principe de Franck-Condon (FC) s'appuie sur l'approximation de Born-Oppenheimer et va au-delà. Il stipule qu'une transition électronique aura lieu beaucoup plus rapidement que le mouvement nucléaire. Il repose sur le fait que, lorsqu'il y a une transition électronique, les noyaux auront presque les mêmes positions avant et après la transition. Les transitions sont donc verticales. Étant donné que le principe de FC fonctionne dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale peut être factorisée en composantes électroniques et nucléaires, c.-à-d. s'écrit :

$$\Psi_{ev(r;Q)} = \psi_e(\vec{r}; \vec{Q}) \cdot \chi_v(\vec{Q}) \quad (1.47)$$

Où  $\vec{r}$  et  $\vec{Q}$  sont les coordonnées électroniques et nucléaires respectivement.

Cela conduit au moment de transition électronique suivant :

$$R_{ev} = \langle \psi_e'^*(\vec{r}; \vec{Q}) \chi_v'^*(\vec{Q}) | \hat{\mu} | \psi_e(\vec{r}; \vec{Q}) \chi_v(\vec{Q}) \rangle \quad (1.48)$$

Ensuite, en intégrant selon les coordonnées électroniques, on retrouve l'expression des éléments matriciels de la transition dipolaire qui s'écrit :

$$R_{ev} = \langle \chi_v'^*(\vec{Q}) | R_e(\vec{Q}) | \chi_v(\vec{Q}) \rangle \quad (1.49)$$

L'approximation de Franck-Condon constitue à supposer que,  $R_e(\vec{Q})$  est constant vis-à-vis des coordonnées nucléaires  $\vec{Q}$ , c'est-à-dire que la dépendance vis-à-vis des coordonnées nucléaires du moment dipolaire de la transition électronique est négligée, et  $R_e(\vec{Q})$  peut donc sortir de l'intégrale  $R_e(\vec{Q}) = R_e$ , donnant :

$$R_{ev} = \langle \psi_e'(r, Q) | \hat{\mu} | \psi_e(r, Q) \rangle \langle \chi_v' | \chi_v \rangle = R_e \int \chi_v(\vec{Q}) \chi_v'^*(\vec{Q}) \quad (1.50)$$

$|\langle \chi_v'^*(\vec{Q}) | \chi_v(\vec{Q}) \rangle|^2$  est connu sous le nom de facteur de Franck-Condon qui correspond au carré du recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles des états final et initial.

Appliqué à la photoionisation (Pi), le principe de FC implique le découplage du continuum électronique vs l'état vibrationnel du cation. Ainsi les rapports de branchement vibrationnels dans le cation ne dépendront pas de  $h\nu$ . De même, les paramètres angulaires comme  $\beta$  (et  $b_1$  cf plus loin) ne dépendent pas dans l'approximation de FC de l'état vibrationnel du cation.

## 2 PECD (à 1 photon)

En 1976, une avancée majeure dans la discrimination chirale a vu le jour quand Ritchie<sup>72</sup> modélise l'ionisation d'énantiomères purs orientés au hasard en phase gaz par absorption d'un photon chiral (polarisée circulairement), qui conduit à une asymétrie avant/arrière dans la distribution angulaire du photoélectron vs la direction des photons, un effet qu'on appellera bien plus tard (dans les années 2000) le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD).

Par opposition au CD conventionnel largement connu et couramment utilisé en absorption, qui est un effet intégral impliquant des transitions dipolaires électriques et magnétiques non orthogonales (telles que E1.M1), le PECD est un effet différentiel (mesures de PAD) et pleinement développé dans l'approximation dipolaire électrique dont la contribution est  $\neq 0$  (car pas d'intégration angulaire). Cette découverte a initié la révolution dipolaire, c'est-à-dire l'utilisation d'observables chiroptiques dont la description peut être faite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, conduisant à une intensité de 2 à 4 ordres de grandeur plus importante que celle du CD. Ainsi le PECD peut atteindre des valeurs d'asymétrie considérables (jusqu'à 37% d'asymétrie relative récemment mesurées dans l' $\alpha$ -pinène<sup>73</sup>).

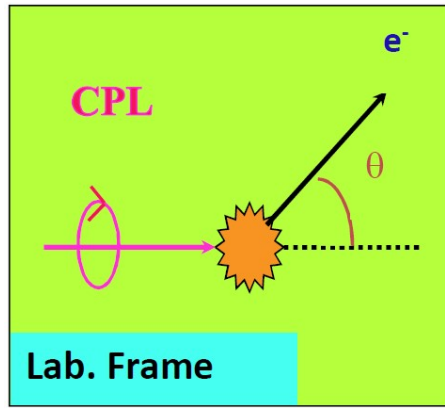
En 2000, Ivan Powis publie deux articles théoriques<sup>74 75</sup> modélisant le PECD sur des molécules chirales spécifiques (dont l'Alanine). Rapidement suivent les premières mesures expérimentales par ionisation à un photon<sup>76,77</sup>. Depuis, le PECD a fait l'objet d'un large éventail de travaux expérimentaux et théoriques en couche de valence comme en couche interne, montrant que le PECD est un effet chiroptique intense, spécifique à l'orbitale de départ et sensible au continuum (effet dynamique), fournissant de riches données en 3D (PECD vs énergie photonique et vs énergie cinétique), avec un double intérêt physique et analytique, (pour des revues récentes, voir<sup>78,79</sup> et <sup>80</sup>). Par ailleurs, contrairement au CD principalement utilisé en phase condensée, l'intensité du PECD permet l'étude de composés dilués en phase gazeuse, un milieu sans solvant ni substrat pour l'étude des processus chiraux fondamentaux sur des molécules isolées, et dans certains cas de manière contrôlée lorsqu'il est associé à des faisceaux moléculaires, offrant la possibilité d'étudier des complexes et des «clusters chiraux». Enfin, contrairement aux transitions entre états liés, la photoionisation à un photon est une sonde universelle qui ne souffre d'aucune règle de sélection et n'a pas besoin de chromophore. Le PECD est donc une sonde universelle de la chiralité qui repose en outre sur l'utilisation de techniques sensibles et sans « background » telles que la spectroscopie de photoélectron (PES), parfois associée en coïncidence avec la spectrométrie de masse (MS).

Pour comprendre l'origine du PECD, il faut revenir sur les notions de base de photoémission (cf Figure 20) ainsi que sur les PADs résultant de l'ionisation à un photon.

On se place dans l'approximation dipolaire électrique où la section efficace différentielle pour l'émission d'un photoélectron dans un angle solide  $\Omega$  donné, s'écrit :

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} = \frac{\alpha\kappa a_0^2}{\pi\omega} \left| \langle \psi_{j,k}^{(-)} | \hat{\epsilon} \cdot \nabla | \psi_i \rangle \right|^2 \propto M^2 \quad (1.51)$$

Où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $a_0$  est le rayon de Bohr,  $\psi_{f,k}^{(-)}$  est la fonction d'onde dans le continuum de moment  $K$ ,  $\psi_i$  est la fonction d'onde initiale d'énergie  $\epsilon_i$ , l'énergie de photon  $\omega$  et son vecteur polarisation  $\hat{\epsilon}$ .



**Figure 20:** Photoémission d'un électron par une lumière polarisée circulairement.

En décomposant la fonction d'onde du continuum en ondes partielles, on peut définir une matrice dont les éléments dépendent des harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ :

$$M_{lm} = e_v^1 f_v^{lm} Y_{lm}^*(\hat{K}') \quad (1.52)$$

où  $e_v^1$  est une composante du tenseur sphérique provenant du champ électrique associé à la lumière et  $f_v^{lm}$  est un terme radial,  $v$  et  $m$  sont les projections du moment angulaire et  $\hat{K}'$  est la direction d'éjection de l'électron, tous définis dans le repère moléculaire mais pouvant être transférés au repère du laboratoire par une simple rotation  $R$ , ce qui nous permet d'exprimer les éléments de matrice dans le repère du laboratoire, pour une polarisation déterminée,  $p$ , et pour une direction spécifique de détection d'électron comme suit :

$$M_p = \sum_{lmv\mu} D_{pv}^1(R) e_v^1 f_v^{lm} [D_{\mu m}^1(R) Y_{l\mu}(\hat{K})]^* \quad (1.53)$$

Avec  $D_{pv}^1$  étant le coefficient de C.G.

On peut maintenant chercher l'expression de la distribution angulaire des photoélectrons de molécules orientées au hasard en intégrant le carré de l'équation précédente sur toutes les orientations de la molécule dans l'espace et ce qui donne l'expression suivante<sup>81</sup>:

$$\begin{aligned} \int (M_p)^2 dR = 2\pi \sum_j \sum_{lmv} (-1)^{p-m-v} \frac{\sqrt{(2l'+1)(2l+1)}}{(2j+1)} \quad (1.54) \\ \times \langle 1-p, 1p \setminus j0 \rangle \langle 1-v', 1v \setminus jv-v' \rangle \langle l'0, l0 \setminus j0 \rangle \langle l'-m', lm \setminus jm-m' \rangle \\ \times [e_v^1, f_v^{lm'}]^* e_v^1 f_v^{lm} \delta_{v'-v, m'-m} P_j(\cos \theta) \end{aligned}$$

Où j est le moment orbital total.

Cette dernière équation peut s'écrire sous la forme d'une somme de polynômes de Legendre dont l'argument dans le repère du laboratoire est l'angle polaire  $\theta$  par rapport à la direction de propagation de la lumière (axe de quantification en CPL).

$$\int (M_p)^2 dR = \sum_j \bar{b}_j^p P_j(\cos \theta) \quad (1.55)$$

Les règles de couplage sur le premier coefficient de Clebsch-Gordan (CGC) imposent que j doit  $\in [0,2]$ , sinon  $b_j^p = 0$ , et on peut réécrire l'équation (1.55) après normalisation comme la fonction distribution angulaire  $I_p(\theta)$  dans le repère du laboratoire pour une polarisation p :

$$I_p(\theta) = \int (M_p)^2 dr = 1 + b_1^p P_1(\cos \theta) + b_2^p P_2(\cos \theta) \quad (1.56)$$

Par exemple pour une polarisation linéaire ( $p=0$ ), le coefficient de Clebsch-Gordan de premier ordre dans l'équation (1.54) est nul pour  $j=1$ , par conséquent le coefficient (que nous définissons comme chiroptique)  $b_1^0 = 0$  dans le cas d'une lumière polarisée

linéairement (LPL). Ce qui est normal la LPL n'est pas un objet chiral, elle ne peut reconnaître les énantiomères.

L'expression de la distribution angulaire des photoélectrons, pour une polarisation linéaire se réduit à :

$$I_p(\theta) = 1 + b_2^0 P_2(\cos \theta) = 1 + \beta P_2(\cos \theta) \quad (1.57)$$

Où  $\beta = b_2^0$ , est le paramètre d'anisotropie dans cette annotation. On retrouve l'équation 1.42 de la partie C.1.1.

Pour le coefficient de (CGC) de second ordre ( $j=2$ ), et en prenant cette fois le cas d'une polarisation circulaire ( $p = \pm 1$ ) (polarisation circulaire droite et gauche), le paramètre d'anisotropie se réduit à:  $b_2^\pm = -\frac{1}{2} b_2^0$  (1.58), du fait qu'un terme additionnel de phase  $(-1)^p$  apparait dans l'équation (1.54).

Pour la polarisation circulaire (CPL) avec ( $j=1$ ), les coefficients de Clebsch-Gordan de premier ordre sont non nuls dans l'équation (1.54), par conséquent le coefficient  $b_1$  dit chiroptique, pour une lumière polarisée circulaire est potentiellement non nul et on a:  $b_1^{+1} = -b_1^{-1}$ ,  $b_1$  est antisymétrique en changeant l'hélicité de la lumière.

Il est nécessaire d'examiner plus finement le coefficient (CGC) de second ordre qui apparait dans l'équation (1.54) en faisant appel à la relation de symétrie fondamentale suivante sur ces coefficients :

$$\langle l_1 m_1, l_2 m_2 / l_3 m_3 \rangle = (-1)^{l_1 + l_2 - l_3} \langle l_1 - m_1, l_2 - m_2 / l_3 - m_3 \rangle \quad (1.59)$$

Pour  $j=1$ , le coefficient (CGC) suivant  $\langle 1 - \nu', 1\nu / j\nu - \nu' \rangle$  change de signe comme suit :  $(\nu', \nu) \rightarrow (-\nu', -\nu)$

Par conséquent pour une molécule achirale, les éléments de la matrice suivants :  $f_\nu^{lm}$  et  $f_{-\nu}^{lm}$  dépendant de l'angle azimutal sont équivalents par symétrie de réflexion. Ces termes vont donc s'annuler dans l'équation (1.54) en sommant sur  $\nu$  et  $\nu'$ , et on trouve pour toute

molécule achirale que :

$$b_1^{+1} = b_1^{-1} = 0$$

Ce qui est normal la CPL est chirale mais pas la molécule donc pas d'asymétrie (pas de reconnaissance chirale).

$b_1$ , appelée aussi paramètre « dichroïque » est nul pour une molécule achirale ou une lumière polarisée linéairement (LPL).

Pour une molécule chirale, les éléments de la matrice  $f_v^{lm}$  et  $f_{-v}^{lm}$  ne sont plus équivalents par symétrie, donc ne s'annulent plus dans l'équation (1.53) en sommant sur  $v$  et  $v'$ . Le paramètre  $b_1^\pm$  est non nul et change de signe à cause des propriétés de symétrie des éléments de matrice  $f_v^{lm}$  quand on change l'hélicité de la lumière ou quand on permute l'énantiomère. Ainsi apparaît l'intérêt du PECD pour la séparation des énantiomères, avec :

$$b_1^R = -b_1^S$$

$b_1$ , est donc bien une observable chiroptique, antisymétrique pour les échanges  $R \leftrightarrow S$  et  $S_3 \rightarrow -S_3$ .

On peut définir le PECD d'une molécule chirale, et pour un énantiomère donné, comme étant la différence des réponses à la lumière polarisée circulairement, i.e. la différence dans la distribution angulaire du photoélectron relativement à l'axe de propagation de la lumière, suite à l'ionisation de la molécule par une (CPL) droite et gauche, qui s'obtient en utilisant l'équation (1.56) comme suit :

$$I_{+1}(\theta) - I_{-1}(\theta) = (b_1^{+1} - b_1^{-1})P_1(\cos \theta) \quad (1.60)$$

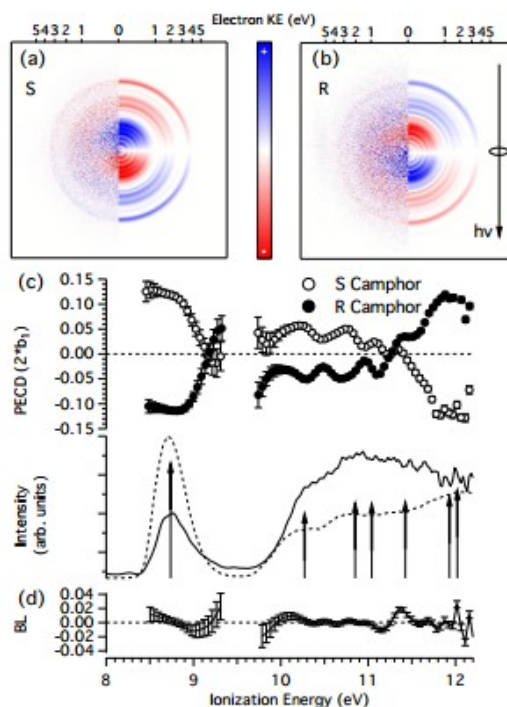
Avec  $p \pm 1$  pour LCP/RCP respectivement.

Ce qui donne le PECD, soit le % de photoélectrons produits dans l'hémisphère avant/arrière.

$$PECD = 2b_1^{+1} \cos \theta \quad (\text{en } \%)$$



La Figure 21 montre le changement de signe du  $b_1$  sur la molécule du Camphre, quand on échange l'énantiomère.

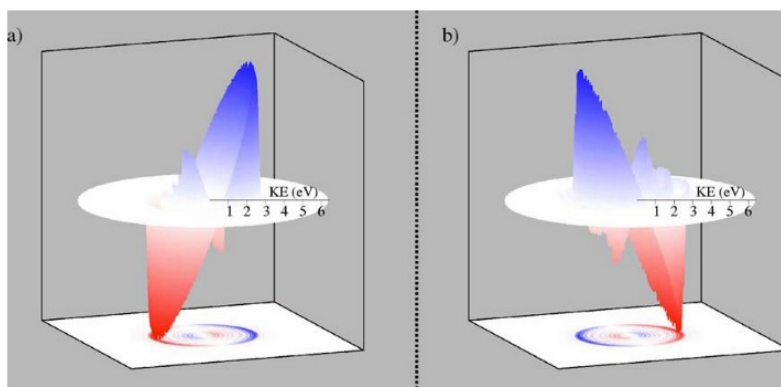


**Figure 21:** Le PECD observé sur les énantiomères R et S du camphre ionisé (1photon) à  $h\nu = 12.3$  eV, montre un "mirroring", dû au fait que  $b_1^R = -b_1^S$ , d'après<sup>82</sup>.

Le PECD est spécifique à l'orbital, par conséquent :

$$b_1^{+1}(\text{HOMO}) \neq b_1^{+1}(\text{HOMO} - 1) \neq b_1^{+1}(\text{HOMO} - 2) \dots etc$$

Cela a été confirmé, entre autre, par Nahon et al.<sup>83</sup> sur le camphre et par Stranges et al.<sup>84</sup> sur le méthoxyrane. D'autres caractéristiques importantes sont immédiatement visibles sur la figure 22 pour le cas du camphre. D'abord, une dépendance en cosinus de la distribution angulaire (PAD) par rapport à la direction de propagation de la lumière, avec des excès de photoémission opposés dans la direction avant-arrière  $\Theta = 0^\circ$  et  $\Theta = 180^\circ$ . Cette asymétrie avant-arrière s'inverse lorsque l'énantiomère est commuté du fait que  $b_1^R = -b_1^S$ . De plus, le signe de l'asymétrie change entre les orbitales HOMO (motif externe) et HOMO-1 (motif interne), indiquant clairement une dépendance à l'orbitale de départ ionisée.



**Figure 22:** Reconstruction tridimensionnelle du PECD pondérée par le PES, observée sur les énantiomères du camphre ionisé (1 photon) par une lumière RS, à  $10.3 \text{ eV}^{83}$ , dans laquelle apparaît clairement la dépendance en cosinus.

De plus, le PECD montre une très grande sensibilité à la structures des molécules impliquées dans le processus de photoionisation<sup>78 79</sup>, ce qui a fait l'objet de nombreuses études (pour une revue voir<sup>78,85,80</sup>). En effet, comme nous l'avons vu dans le formalisme (cf Eq 1.52), on a considéré des fonctions du continuum que l'on a développé en ondes partielles avec un moment angulaire spécifique  $l$ . L'interaction avec le potentiel moléculaire va produire un terme de déphasage associé à chaque onde  $l$ . A partir de l'équation, il est possible de montrer que  $b_1 \propto \sin(\delta_l - \delta_{l+1})$ , i.e. que le paramètre dichroïque paraît beaucoup plus sensible au potentiel moléculaire que le paramètre d'anisotropie  $\beta$  (et a fortiori que la section efficace), car il dépend uniquement de termes d'interférences entre les composantes des ondes  $l$  et des signes de différence du déphasage (dépendance en sinus qui est une fonction impaire). Alors que, le paramètre d'anisotropie  $\beta/b_2$  a une dépendance partielle en cosinus (fonction paire)  $b_2 \propto \beta \propto 1 + \cos(\delta_l - \delta_{l+2})$ .

Ainsi, le paramètre  $b_1$  est une sonde très fine du potentiel moléculaire qui va diffuser le photoélectron sortant. Ceci est d'autant plus vrai que le photoélectron est lent ( $< 10 \text{ eV}$ ), i.e. qu'il a le temps de « sentir » les détails fins du potentiel moléculaire.

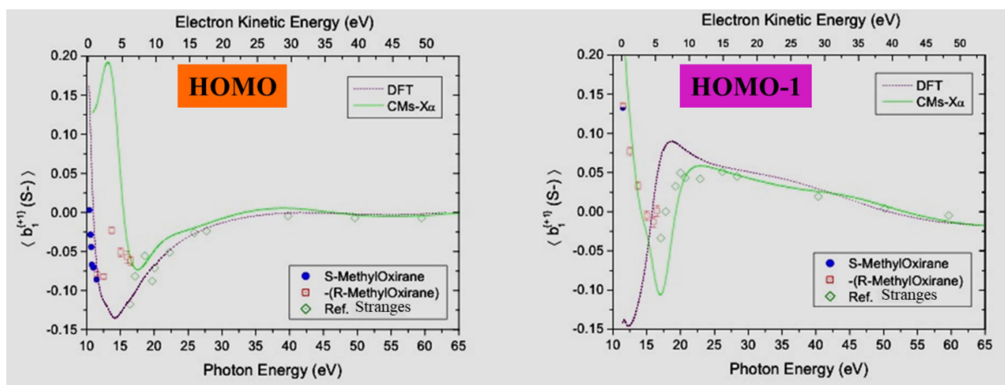
Ainsi, le PECD est sensible à l'isomérisation, tel que cela a été démontré sur le camphre/fenchone<sup>86 87</sup>, et aux substitutions chimiques, par exemple sur le trifluorométhoxyirane vs méthoxyirane ainsi que sur différents dérivés de

méthoxyoxirane<sup>88,89</sup>.

En outre, le PECD est aussi sensible aux conformations. En effet, la plupart des molécules chirales sont des grosses molécules susceptibles d'adopter des géométries différentes dans l'espace tridimensionnel (grâce aux mouvements de rotation autour d'une liaison chimique). Les formes les plus stables énergétiquement, qui sont stabilisées par les liaisons non covalentes (liaison hydrogène) sont appelés conformères. Turchini et al.<sup>90</sup> ont effectué des mesures de PECD dépendant de la température sur des molécules de 3-méthylcyclopentanone. Il montre clairement à quel point cet effet est sensible aux propriétés structurelles, et permet dans certains cas de démêler expérimentalement les paramètres dichroïques des différents conformères. Cette propriété du PECD est unique et ouvre de nouvelles perspectives pour la caractérisation des systèmes chiraux en phase gazeuse, comme on le verra dans cette thèse.

Pour finir, le PECD est aussi très sensible à l'agrégation (« clusters ») et à la complexation, comme cela a été démontré dans plusieurs études<sup>91,92,93,94</sup>, ce qui montre la sensibilité au potentiel moléculaire à longue portée du PECD.

Dans le contexte de la photoionisation moléculaire,  $b_1$  dépend non seulement de l'état initial (orbitales) mais aussi de l'état final (continuum). Ceci confère au PECD un caractère dynamique avec l'énergie cinétique (KE) (i.e. avec  $h\nu$  pour une orbitale donnée). L'origine purement quantique de l'effet en  $\sin(\delta_l - \delta_{l+1})$  conduit en général à des oscillations avec l'énergie cinétique (KE), avec des asymétries en général maximales sur les premiers eV au-dessus du seuil (jusqu'à 20 eV<sup>84</sup>) et qui tendent vers zéro à haute KE (un électron ultra-rapide n'est pas sensible au potentiel moléculaire diffusant et notamment son asymétrie) (cf Figure 23).



**Figure 23:** PECD observé sur les orbitales HOMO et HOMO-1 des énantiomères R/S du Méthyloxirane ionisé (1 photon), montrant une large magnitude sur les premiers eV qui tend vers zéro à haute énergie de photon<sup>84</sup>.

La figure 23 montre aussi une dynamique riche et oscillante du PECD sur les 20 premiers eV, très « challenging » pour la théorie surtout pour les électrons lents (en dessous de 5 eV de KE) avec un fort désaccord avec l'expérience selon le modèle (DFT et CMS-X $\alpha$ ) et l'orbitale.

Notons enfin que la sensibilité du PECD à la géométrie moléculaire (des noyaux et donc aux mouvements nucléaires) lors de la photoionisation, est en quelque sorte reproduite dans les changements structuraux dynamiques occasionnés par le mouvement vibratoire. Ainsi une inversion de l'asymétrie de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction du mode de vibration excité dans le cation, a été observé, violant ainsi le principe de Franck-Condon (FC)<sup>95,96,97,98</sup>.

Le PECD semble offrir une sonde puissante (pour les espèces chirales) et universellement applicable de la dynamique de vibration dans la photoionisation moléculaire, même à partir de cibles orientées de manière aléatoire.

A noter que le PECD permet de déterminer la configuration absolue d'une molécule chirale par comparaison avec des calculs théoriques (Continuum Multiple Scattering par exemple), car les mesures expérimentales ne donnent qu'une configuration relative. Au-delà, la mesure du PECD, et l'écart au mirroring (l'asymétrie opposée entre les deux énantiomères) permet de donner les ee relatifs d'une substance donnée<sup>82</sup>, un potentiel

analytique important surtout si couplé avec une mesure en coïncidence PEPICO (analyse d'un mélange).

### 3 MP-PECD : cas de l'ionisation multiphotonique

Le PECD a été initialement étudié en utilisant des sources de rayonnement synchrotron (RS) pour l'ionisation à 1 photon. Plus récemment le PECD par ionisation multiphotonique a été étudié avec des lasers femtoseconde. La démonstration sur les molécules prototypes chirales de Camphre et Fenchone au moyen de lasers ultrarapides est un développement récent (2012) très important<sup>99,100</sup>, qui a permis notamment un contrôle, et une identification accrue des états quantiques dans les états intermédiaires, et l'ionisation sélective des espèces dans des mélanges à plusieurs composants pour améliorer les applications analytiques de détermination d'ee.

La distribution angulaire du photoélectron  $I_p(\theta)$ , suite à une ionisation à n-photon d'une molécule chirale avec une lumière polarisée circulairement est donnée par l'équation suivante :

$$I_p(\theta) = \frac{I_{tot}}{4\pi} \left( 1 + \sum_{i=1}^{2n} b_i^p P_i(\cos \theta) \right) \quad (1.61)$$

Comme dans le processus d'ionisation à un photon, le PECD mesuré suite à une ionisation à n photons peut être obtenu en mesurant la différence des distributions angulaires de photoélectrons (PAD) induites par des photons qui ont une polarisation droite (RCP), puis gauche (LCP), pour un énantiomère donné. La différence de distribution angulaire mesurée entre les deux polarisations pour un seul énantiomère peut alors être exprimée ainsi :

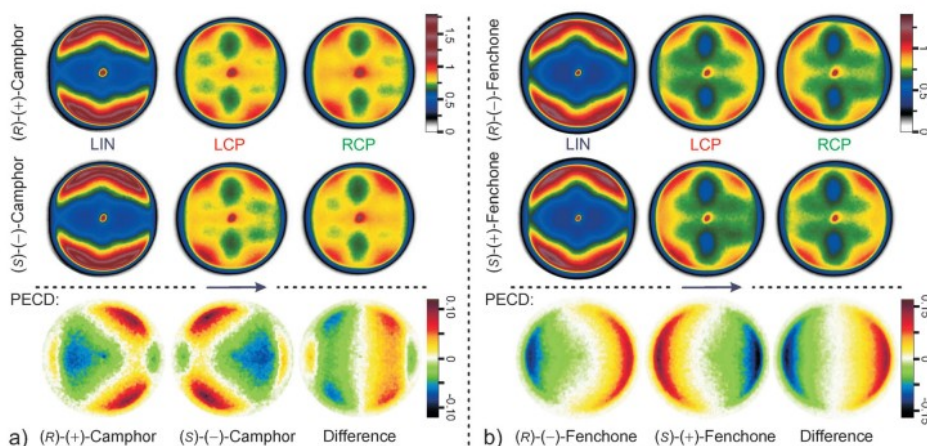
$$\begin{aligned} MP - PECD &= I_{LCP} - I_{RCP} = I_{+1} - I_{-1} \quad (1.62) \\ &= \frac{I_{tot}}{4\pi} \left( \sum_{i=1}^n 2b_{2i-1}^p P_{2i-1}(\cos \theta) \right) \end{aligned}$$

Parce que pour l'ionisation multiphotonique la différence de distribution angulaire

contient les polynômes de Legendre impairs jusqu'à l'ordre  $(2n-1)$ , contrairement au cas du photon unique qui a toujours des maxima et minima à  $\theta= 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$ , pour une excitation multiphotonique, l'asymétrie dépend de la magnitude relative des coefficients de Legendre impairs  $b_1^{+1}, b_3^{+1} \dots b_{2n-1}^{+1}$ . En d'autres termes, la direction qui maximise le MP-PECD dépend de la combinaison linéaire finale des polynômes de Legendre impairs qui contribue à l'ampleur de l'effet MP-PECD.

Par conséquent, toutes les propriétés générales sur le PECD à un photon peuvent être directement appliquées au MP-PECD, sauf que pour l'observation du MP-PECD avec des lasers, l'excitation de niveaux vibrationnels dans l'état intermédiaire est ajoutée aux états initial et final pour affecter l'asymétrie finale observée<sup>101,102</sup>.

Les paramètres dichroïques impairs ont été mesurés expérimentalement par Lux et al.<sup>99</sup> et Lehmann et al.<sup>100</sup> (cf Figure 24), bien que la notion « d'asymétrie » résultante est moins évidente que dans le cas à un photon. Une asymétrie complète de l'ordre de 10 %-15 % a été observée expérimentalement<sup>99</sup> sur le camphre/Fenchone à une excitation laser de 400 nm pour une ionisation à trois photons (2+1 REMPI).



**Figure 24:** Rangée du haut : images brutes des PAD du Camphre et Fenchone lors d'une ionisation à 3 photons avec une lumière polarisée linéaire (LIN), circulaire gauche (LCP) et circulaire droite (RCP). Rangée du bas: Différence (LCP-RCP) de la distribution angulaire de photoélectrons sur les deux énantiomères du camphre et du Fenchone, les  $b_i$  impairs sont antisymétrique quand on échange l'énantiomère<sup>99</sup>.

L'article de Beaulieu et al.<sup>103</sup> sur l'universalité du dichroïsme circulaire des photoélectrons dans la photoionisation des molécules chirales, met en valeur le mécanisme physique impliqué dans le PECD. Il présente une vaste étude expérimentale sur les PADs du limonène et du Fenchone dans différents régimes d'ionisation, et a conclu que la chiralité moléculaire est encodée dans les PADs indépendamment du régime d'ionisation (de l'ionisation à un photon à l'effet tunnel). Dans tous les cas, les résultats expérimentaux du PECD du limonène<sup>104</sup> sont très prometteurs, et soulignent la nécessité de poursuivre les études sur la dépendance des coefficients de Legendre en fonction du nombre de photons absorbés et de leur énergie, de l'intensité du laser et de la forme de l'impulsion.

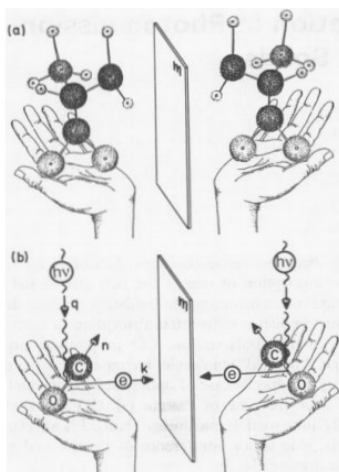
De plus le MP-PECD présente des intérêts analytiques, comme la détermination de l'ee sans coïncidence<sup>105</sup> pour donner des ees avec une précision de 1% en quelques minutes. Nous citons par exemple les travaux récents du CELIA<sup>106</sup> avec une lumière polarisée elliptiquement (EPL), ou l'excès énantiomérique d'un composé a été mesuré, en sélectionnant un isomère donné, avec une précision de 0.4% en 10 minutes d'acquisition. Cependant, l'utilisation de méthode de détection en coïncidence électron-ion peut être avantageuse pour identifier et distinguer des espèces en séparant les masses et pour obtenir les ee des différents composés dans un mélange<sup>107,108,109</sup>.

Certaines propriétés du MP-PECD sont particulièrement accessibles à l'observation avec des lasers telles les mesures de photochimie résolues en temps<sup>110</sup>, dans lesquelles la dynamique et notamment la dynamique de relaxation vibrationnelle dans l'état intermédiaire est mesurée de façon fine via l'observable de  $b_1$ .

#### **4 Dichroïsme circulaire des molécules orientées dans l'espace (CDAD)**

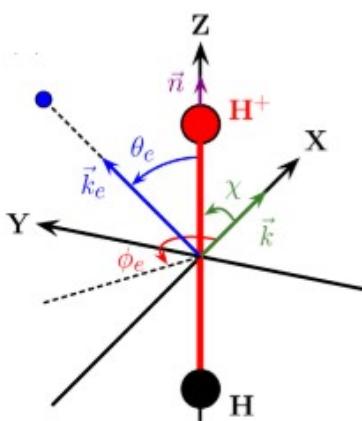
Nous avons vu que le PECD ne s'observe que sur des systèmes intrinsèquement chiraux. En 1995 Cherepkov<sup>111</sup> a introduit un dichroïsme observable dans des systèmes achiraux qui apparaît à condition que la molécule soit spatialement orientée, dénommé le CDAD<sup>112,113</sup>. Cette forme de dichroïsme nécessite la création d'une géométrie expérimentale chirale

constituée de l'axe des photons, l'axe moléculaire de la molécule cible et l'axe de détection d'électrons (cf Figure 25)<sup>114</sup>. On a affaire à une chiralité extrinsèque.



**Figure 25:** (a) chiralité intrinsèque (naturelle) d'une molécule chirale et (b) chiralité extrinsèque (induite) par un dispositif expérimental dissymétrique<sup>114</sup>.

La prédiction du CDAD dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique s'est d'abord concentrée sur la réponse des cibles non chirales alignées soit par photoexcitation<sup>115</sup> soit orientées par adsorption sur une surface<sup>116</sup> par rapport aux axes des photons et des détecteurs. Ainsi la chiralité extrinsèque requise résulte de l'orientation spatiale moléculaire avant photoémission (cf Figure 26).



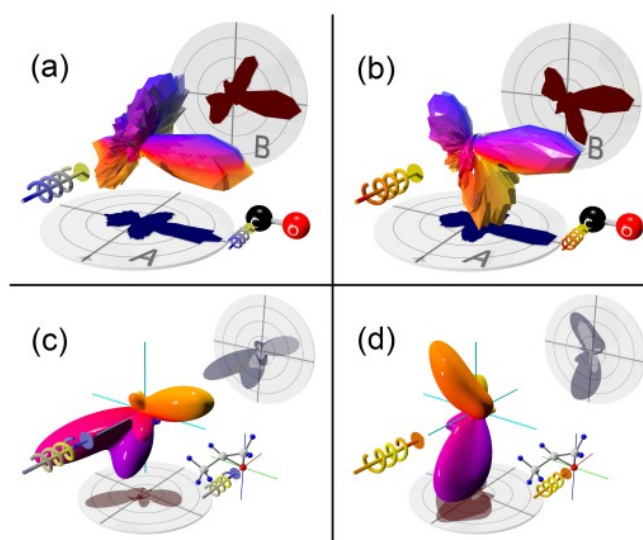
**Figure 26:** Cas de  $H_2$ : repère moléculaire défini par trois axes orientés, Z est l'axe moléculaire et  $n$  la direction d'émission du proton, la direction de propagation de la lumière est  $k$  (le long de l'axe X),  $k_e$  est la direction d'éjection de l'électron<sup>117</sup>.

L'observation du CDAD pour les molécules achirales orientées de manière aléatoire a



également été démontrée en enregistrant des distributions angulaires de photoélectrons dans le repère moléculaire (MFPAD) sur des molécules diatomique fixés dans l'espace<sup>118,112</sup>, grâce à la photoionisation dissociative (DPI) induite par l'absorption d'un photon X/VUV du rayonnement synchrotron à polarisation circulaire. Le triplet de vecteurs ( $k_e$ ,  $n$ ,  $k$ ) est ensuite identifié en mesurant en coïncidence les vecteurs de vitesse initiaux du photoion ( $s$ ) et du photoélectron ( $s$ ) pour chaque événement dissociatif (DPI). En filtrant les évènements du DPI selon un moment donné des ions, et dans l'approximation du recul axial (on néglige le mouvement de rotation), on obtient les PADs des molécules « fixées » dans l'espace (=MFPADs) d'où l'apparition du CDAD.

Le CDAD donne des asymétries dans le plan perpendiculaire à l'axe des photons ( $\neq$ PECD) (cf Figure 27 (a) et (b)).



**Figure 27:** En haut : CDAD: Distributions angulaires de photoélectrons (3D) de la molécule CO dans le repère moléculaire. Pour le carbone C, un électron 1s émis par la molécule CO par une lumière polarisée circulairement (a) gauche et (b) droite (tirée de la réf<sup>112</sup>). En bas : CDAD + PECD : Distributions angulaires de photoélectrons calculées théoriquement ici pour l'ionisation de l'état 1s de l'oxygène du R (+) méthyloxirane par la lumière polarisée circulairement gauche (c) et droite (d). Les molécules sont orientées comme illustré dans les encarts<sup>119</sup>.

Récemment, Tia et al.<sup>119</sup> ont démontré, à travers une expérience COLTRIMS combinée au RS, que l'orientation d'une molécule chirale dans l'espace augmente l'amplitude du PECD

d'un facteur de  $\sim 2$  à  $3$  environ. Bien que la théorie surestime légèrement son ampleur, les CDAD mesurés et calculés sur des molécules de méthoxyirane en fixant un axe d'orientation moléculaire (fragmentation) dans l'espace, illustrées dans la figure 28, reproduisent les tendances de l'asymétrie expérimentale. Ainsi, Tia et al.<sup>119</sup> ont montré l'intrication entre le PECD et le CDAD, et leurs résultats soutiennent l'image intuitive de la diffusion de photoélectrons sur le potentiel moléculaire qui figure au cœur de l'effet du PECD.

---

## Chapitre 2 - Méthodes expérimentales et numériques

---

### A - Méthodes expérimentales

Pour réaliser des expériences de PECD, il faut disposer de la bonne recette comportant, trois ingrédients capitaux : Un système chiral énantiopure en phase gaz, un rayonnement ionisant polarisé circulairement (CPL), et un spectromètre de photoélectrons avec résolution angulaire (AR-PES) adapté aux mesures des PAD dans le plan avant/arrière par rapport à l'axe de propagation de la lumière. Le défi majeur auquel j'ai été confrontée a été de mettre les molécules chirales (souvent) thermolabiles) en phase gaz. Pour ce faire, nous avons opté pour deux méthodes de vaporisation complémentaires (qu'on expliquera plus loin), afin d'avoir un bon compromis entre une possible fragmentation/polymérisation et une bonne résolution en énergie d'électron et en masse.

Dans ce chapitre, on décrira d'abord la ligne de lumière DESIRS, en particulier l'onduleur qui offre une polarisation (CPL) quasi-parfaite sur toute la gamme VUV. Ensuite, on décrira la chambre SAPHIRS, sur laquelle les expériences de PECD ont été réalisées, équipée de son spectromètre DELICIOUS III qui permet de mesurer le PECD via des coïncidences électron/ion. Les méthodes de vaporisation seront ensuite décrites. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux méthodes théoriques utilisées dans cette thèse, et au traitement des données.

## 1 Ligne de lumière DESIRS

DESIRS (Dichroïsme et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) est une ligne de lumière à onduleur couvrant la gamme VUV (5-40 eV), avec une combinaison unique d'ultra haute résolution, de flux et de polarisation entièrement variable<sup>120</sup>, le tout allié avec une excellente pureté spectrale (i.e. absence d'harmoniques de l'onduleur).

DESIRS a été optimisée pour l'étude des processus induits par des photons en couche de valence sur des échantillons principalement en phase gaz, tels que des molécules froides, des radicaux, des espèces excitées par laser, des biomolécules, de grands biopolymères ioniques, des « clusters » et des nanoparticules (NPs). Des échantillons en phase condensée sont aussi étudiés essentiellement sous la forme de glaces ou de films minces. Les thématiques scientifiques incluent la spectroscopie à haute résolution, la dynamique et la réactivité moléculaire, la dynamique de la photoionisation sur des systèmes modèles ou réels rencontrés notamment dans les réactions chimiques dans l'atmosphère, l'univers, et la biosphère. A souligner, la disponibilité de polarisations variables polyvalentes calibrées (linéaires, circulaires) du rayonnement synchrotron (RS) est une qualité unique de la ligne DESIRS permettant d'étudier la chiralité moléculaire et plus généralement les propriétés d'anisotropies de la matière via différents types d'expériences de dichroïsme.

Outre une branche latérale en faisceau blanc équipée d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTS) dédiée à la spectroscopie à haute résolution en absorption, la ligne de lumière est équipée de deux branches monochromatisées (branche A et B). Sur la branche A, est installée l'enceinte SAPHIRS, équipée de son spectromètre double imageur à coïncidence électron/ion ( $i^2$ PEPICO) DESLICIOUS 3<sup>121</sup>. C'est cette branche que j'ai utilisée durant ma thèse.

## 1.1 Conception

### 1.1.1 L'onduleur HU640 / OPHELIE2

OPHELIE2 est un dispositif d'insertion électromagnétique qui a été développé et construit pour la ligne DESIRS à SOLEIL. C'est un ondulateur plan/hélicoïdal de 10 m de long, conçu pour produire tout type de polarisations dans la gamme 5-40 eV. Il est composé de trois jeux de bobines sans fer (cf Figure 28) : Un jeu de bobines (vertes) est dédié à la génération du composant de champ horizontal ( $B_x$ ). Tandis que les deux autres jeux de bobines (rouges et bleues), décalées l'une de l'autre d'un quart de période, génèrent le champ magnétique vertical ( $B_z$ ) avec un déphasage longitudinal ( $\phi$ ) réglable continuellement de  $-180^\circ$  à  $+180^\circ$  par rapport au champ magnétique horizontal. En jouant avec les trois courants qui traversent les bobines, on peut accorder indépendamment  $B_{0x}$ , et  $B_{0z}$  et  $\phi$ , et produire ainsi une polarisation elliptique sur mesure, définie par ses trois paramètres de Stokes  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  (voir chapitre 1). Techniquement, le changement d'hélicité de la lumière ( $S_3 \rightarrow -S_3$ ) est obtenu en basculant la polarité du courant des bobines vertes. A noter que le signe de  $S_3$  est donné par le signe du courant PS1 qui alimente les bobines vertes.

L'utilisation d'un matériau non magnétique (de l'air) rend l'ondulateur linéaire avec le courant dans la bobine (pas ou peu de saturation ni d'hystérésis) en termes d'erreurs de champ de crête et de champ résiduel intégré. Cela permet de réduire le nombre de réglages magnétiques, de réaliser des corrections et de faciliter le fonctionnement sous faisceau<sup>122</sup>.

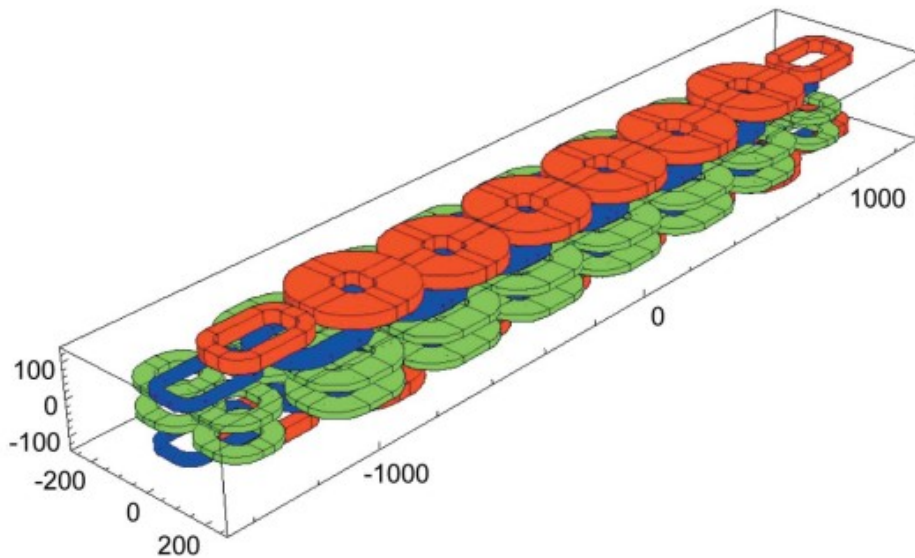
La conception de l'ondulateur a dû remplir deux exigences majeures :

- Offrir un flux (et une brillance) important jusqu'à 5 eV, malgré l'énergie nominale élevée de l'anneau de stockage SOLEIL de 2.75 GeV, tout en maintenant une charge thermique raisonnable sur les premières optiques (inférieure à 120 W) afin d'obtenir une bonne stabilité du rayonnement synchrotron transmis. Cela conduit à de faibles valeurs du champ magnétique, une très longue période magnétique

et un nombre suffisant de périodes  $N$  (le flux étant proportionnel à  $N$ ). SOLEIL propose, et c'est unique, quatre sections droites très longues de 12 m dont l'une est dédiée à cet onduleur VUV. L'optimisation des contraintes a conduit à un dispositif d'insertion à 14 périodes magnétiques de longueur  $\lambda_0 = 640$  mm avec des champs magnétiques crête de l'ordre de 0.11 T (en mode horizontal linéaire (LH)), correspondant à une valeur maximale de  $K = 6.57$  (paramètre de réflexion) avec la définition habituelle suivante :  $K_{x,z} = 0.934\lambda_0[cm]B_{0x,0z}[T]$ , où  $B_{0x}$  (et  $B_{0z}$  respectivement) est la composante horizontale (verticale) du champ magnétique sur l'axe<sup>120</sup>.

- Permettre de produire des ellipses de polarisation contrôlées que l'on peut ajuster continûment. En effet, la géométrie de la ligne comportant des incidences ni normales, ni rasantes induit des réflectivités complexes (amplitudes et phases) sur les optiques, dépendants de l'énergie. De sorte qu'en général, une polarisation elliptique non triviale doit être produite au niveau de l'onduleur afin d'obtenir une CPL pure parfaite au niveau de l'échantillon. Cela nécessite la production de champs magnétiques horizontaux et verticaux indépendants avec un déphasage longitudinal réglable. De plus, une fréquence de basculement d'hélicité d'environ 1 Hz était prévue à long terme, pour la réalisation d'expériences de CD dans le VUV avec un rapport signal / bruit correct.

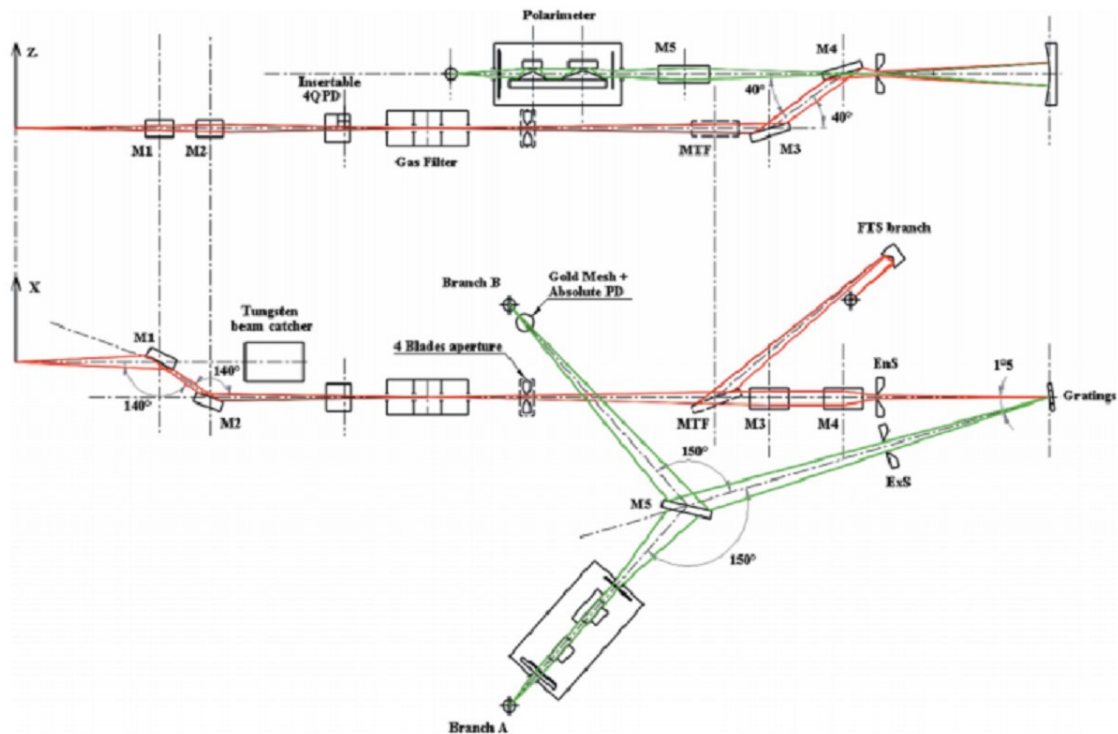
Ces deux exigences ont conduit à l'adoption d'une technologie purement électromagnétique, avec un design magnétique fixe (sans mouvements mécaniques) basé sur trois ensembles de bobines (cf Figure 28).



**Figure 28:** Modélisation magnétique à trois périodes du concept d'onduleur à polarisation variable HU640 (OPHELIE2), montrant les trois jeux de bobines (sans fer), générant le champ magnétique horizontal (verte) verticaux et (bleu/rouge) à déphasage variable. Le dispositif d'insertion possède 14 périodes effectives plus deux périodes de correction passives. Les dimensions sont en mm<sup>120</sup>.

### 1.1.2 La mise en forme du faisceau

Le rayonnement synchrotron émis par l'onduleur rencontre une première paire de miroirs M1 et M2, déviant le faisceau dans le plan horizontal. M1 est plan et absorbe la plus grande partie de la charge thermique (jusqu'à 120 W). Tandis que M2 est toroïdal, permettant une focalisation fine (<0.3 mm de diamètre) au centre du filtre à gaz situé à 8 m en aval. L'angle d'incidence (70°) et le matériau réfléchissant (Si) de M1 et M2 ont été choisis de manière à ce qu'en pratique aucun photon d'énergie supérieure à 60 eV ne soit transmis en aval. Par conséquent, toute la charge thermique est localisée sur la première paire de miroirs, ne posant pas de problème en aval.



**Figure 29:** Conception optique de la ligne DESIRS : vue latérale (du dessus); (en bas) vue du haut. Les rayons rouges (ou verts) correspondent au faisceau blanc non dispersé (faisceau monochromatisé). 4QPD représente une photodiode à 4 quadrants, EnS (ou ExS) la fente d'entrée (ou de sortie)<sup>120</sup>.

L'emploi d'un filtre à gaz rempli de Ne, Ar, Kr ou Xe avec des pressions pouvant aller jusqu'à 0.5 mbar sur une longueur d'absorption effective de 15 cm, permet de supprimer les harmoniques d'ordre élevé de l'onduleur, tout en maintenant des conditions UHV dans les parties externes connectées à la ligne grâce à un double pompage différentiel via des capillaires à faible conductance. D'après les mesures expérimentales réalisées et les calculs théoriques (loi de Beer-Lambert), la densité de colonne du filtre à gaz est suffisamment grande, pour atténuer jusqu'à 4 à 5 ordres de grandeur les harmoniques de l'onduleur qui pourraient être transmises par les ordres supérieurs des réseaux<sup>123</sup>. Donc, en remplissant la cellule avec le gaz rare adéquat (i.e. ayant le bon potentiel d'ionisation), on peut produire un rayonnement sans harmonique de 6 à 21 eV. Au-dessus de 21 eV, il n'est plus nécessaire de supprimer les harmoniques dans le filtre à gaz car les réseaux ne transmettent plus de photons au-delà de 42 eV.

En pratique l'utilisation du filtre à gaz lors des expériences de PECD est très importante



afin de limiter le fond d'électrons rapides et de ne pas conduire à la fragmentation (DPI) avec les ordres supérieurs, ainsi que pour supprimer la contribution des gaz porteurs (RH et TD).

En aval, M3 et M4 dévient le faisceau dans le plan vertical avec la même incidence de ( $70^\circ$ ) et le même matériau réfléchissant (Si) que M1/ M2. Cette déviation permet, donc, d'équilibrer les éventuels effets sur l'état de polarisation initial de la lumière émise par l'onduleur, de sorte que la seule rupture de symétrie entre la polarisation linéaire verticale (LV) et horizontale (LH) soit due au miroir post-focalisant M5. Cette configuration a été choisie pour que le flux de photons dans les modes LV et LH diffèrent peu. Cette géométrie est également adaptée pour obtenir la meilleure efficacité de focalisation sur la fente d'entrée horizontale (EnS) du monochromateur (NIM).

### 1.1.3 Le monochromateur (NIM) et le miroir M5

Le monochromateur à incidence normale (NIM) de type un « Eagle off-plane » de distance focale de 6.65 m, a été transféré de la ligne de lumière SU5<sup>124 125</sup>.

Le NIM est composé principalement de deux ensembles: un ensemble « fente » et un ensemble « réseaux » séparés par un tube équipé de déflecteurs de lumière pour limiter la lumière parasite. Aux deux réseaux hautement dispersifs dotés de 2400 et 4300 traits/mm, ont été rajoutés deux autres réseaux peu dispersifs dotés de 200 et de 400 traits/mm, pour la réalisation d'expériences sur DESIRS à haut flux et résolution modérée. Ainsi, le compromis résolution/flux de photons peut être facilement ajusté en jouant avec la largeur de la fente de sortie et la densité des traits du réseau, offrant un pouvoir de résolution ( $RP = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ ) variable entre 200000 et 100.

Dans cette thèse, les expériences ont été réalisées avec le réseau peu dispersif de 200 (trait/mm) qui couvre de façon optimale la gamme de 5 à 21 eV. Ce qui donne un bon compromis entre un flux de photon élevé et une bande passante correcte de l'ordre de quelques meV à quelques dizaines de meV, en général plus faible que la résolution en

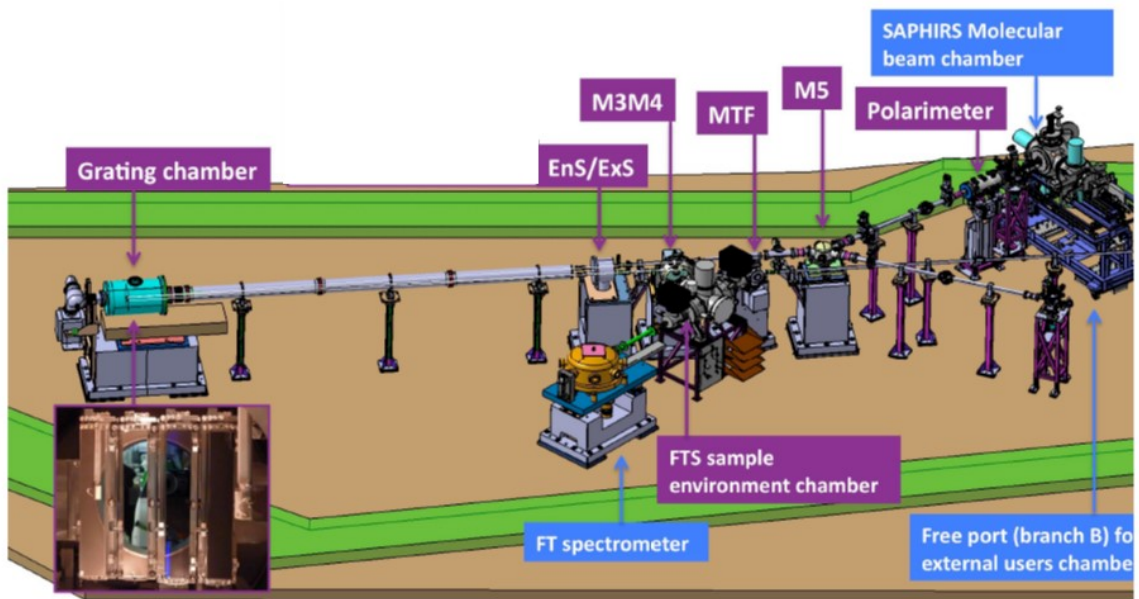
énergie du VMI avec laquelle elle sera convoluée.

Après la fente de sortie (ExS), le rayonnement synchrotron monochromatique est refocalisé et dirigé vers les branches expérimentales A ou B à l'aide du miroir torique post-focalisant M5.

#### 1.1.4 Le polarimètre

Après M5, un polarimètre « home made » adapté au VUV<sup>126</sup>, transféré de la ligne de lumière SU5 puis jouvencé, est installé dans le bras de post-focalisation de la branche A, juste après le dernier élément d'optique (M5) et avant l'échantillon. Il est basé sur la mesure du flux transmis après 2x3 réflexions sur deux éléments optiques en rotation (prismes + miroir plan) servant de déphaseur et d'analyseur que l'on peut insérer dans le faisceau, sous vide, à tout moment.

L'analyse des modulations du flux obtenues en faisant tourner indépendamment les deux blocs d'éléments optiques, le long de l'axe principal du rayonnement (RS), fournit directement, l'ensemble des paramètres de Stokes qui définissent l'ellipse de polarisation du rayonnement parvenant au polarimètre. Les composantes polarisées linéairement du rayonnement peuvent être séparées de la composante circulaire, et de la composante non polarisée ( $S_4$ ), le tout sans faire aucune hypothèse. On note que ce polarimètre est essentiel pour le réglage et la calibration de l'onduleur, i.e. la détermination de la polarisation à produire au niveau de l'onduleur, permettant d'obtenir une lumière polarisée circulaire (CPL) pure au niveau de l'échantillon, et ce sur un large spectre d'énergies de photons.



*Figure 30: Aval de la ligne DESIRS*

## 1.2 Caractéristiques et performances de la ligne

### 1.2.1 Gamme d'énergies de l'onduleur pour différentes polarisations

En mode de polarisation linéaire verticale (LV), une valeur  $K_x = 5.8$  correspondant à une énergie minimale de 6.3 eV peut être atteinte, en appliquant sur les bobines «vertes» de l'onduleur OPHELIE2, le courant le plus élevé possible (600 A). En mode linéaire horizontale (LH), en amenant les bobines «bleue» et «rouge» à leur courant maximal (440 et 360 A) aussi,  $K_z$  peut atteindre une valeur d'environ 8.89, ce qui correspond à une énergie minimale de 2.77 eV, c'est-à-dire dans le spectre visible ce qui peut être très utile pour faire les alignements, notamment celui du thermodésorbeur (voir plus loin). La polarisation linéaire horizontale (LH) est très importante pour la branche A. Elle permet l'accès aux distributions angulaires de photoélectrons ou de photoions avec des détecteurs sensibles en position (PSD) situés dans le plan horizontal du spectromètre DELICIOUS 3.

L'énergie minimale disponible dans le mode de polarisation circulaire (CPL) étalonné est de 4.5 eV, bien en dessous des énergies d'ionisation (EI) des molécules libres et même des NPs.

### 1.2.2 Taille du point focal

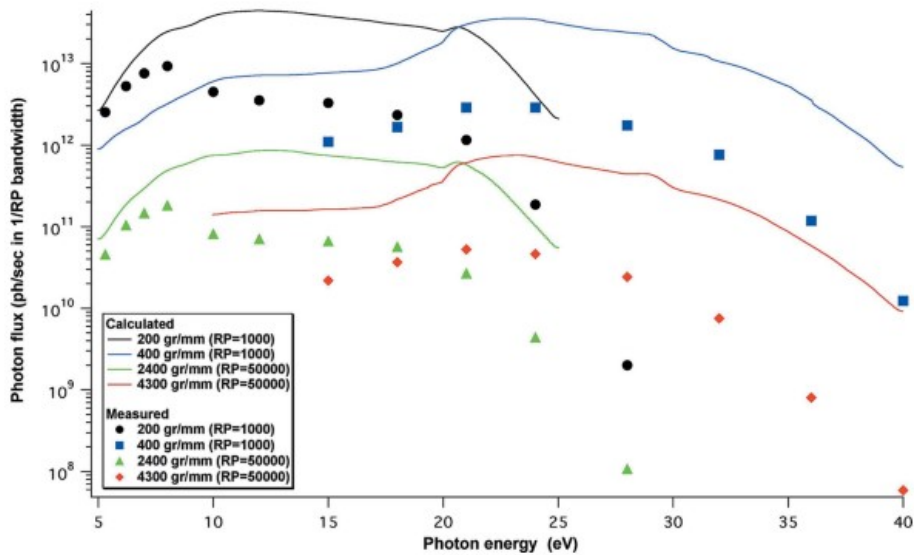
La taille et la forme des points focaux sur les branches monochromatisées ont été observées à l'aide d'un système optique simple qui permet de contrôler l'ordre zéro du rayonnement, dans le proche UV. Le profil du faisceau au point focal est quasi-elliptique avec un grand axe horizontal de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  (FWHM). La taille verticale est observée par 80  $\mu\text{m}$  \* FS, vue les FS utilisées dans nos expériences de PECD (< 300  $\mu\text{m}$ ), on aura une taille verticale toujours < 350  $\mu\text{m}$ , ce qui est très satisfaisant et non limitant pour le couplage avec le spectromètre DELICIOUS 3.

### 1.2.3 Flux absolu de photons

La figure 31 résume les performances de la ligne DESIRS en matière de flux absolu de photons mesuré pour les quatre réseaux disponibles, juste avant l'échantillon, avec une photodiode Si calibrée (AXUV100) et pour des pouvoirs résolvants (1000 et 50000) donnés.

Sur la plage de 5 à 32 eV, le flux typique est de  $10^{10}$  -  $10^{11}$  photons/s dans une bande passante de 1 / 50000, et de  $10^{12}$  -  $10^{13}$  photons/s dans une bande passante de 1/1000 typique dans nos expériences de PECD.

Au-delà de 32 eV, à cause de la faible réflectivité sur les réseaux à incidence normale à haute énergie, le flux absolu peut baisser à des valeurs plus faibles.



**Figure 31:** Flux absolu de photons (sans harmoniques) pour les quatre réseaux de DESIRS, en mode de polarisation linéaire verticale (LV) et pour un courant de 500 mA, avec différents pouvoirs résolvents (RP). Les symboles correspondent aux données mesurées (photodiode Si) et les lignes correspondent aux simulations théoriques<sup>120</sup>.

#### 1.2.4 Polarimétrie

En ce qui concerne les caractéristiques de la ligne DESIRS, la polarisation variable est une spécificité de son onduleur, associée à la possibilité unique de mesurer la polarisation de la lumière, sous vide, juste avant l'échantillon grâce à un polarimètre VUV. En effet, pour le mode CPL, la détermination précise de l'ellipse de polarisation requise au niveau de l'onduleur est nécessaire. Cette dernière, après réflexion sur les optiques de la ligne, va produire une lumière polarisée circulairement (purement circulaire gauche ou droite) au niveau de l'échantillon. Le polarimètre permet d'accéder aux différents paramètres de Stokes  $S_i$  qui décrivent l'état général de polarisation de la lumière selon :

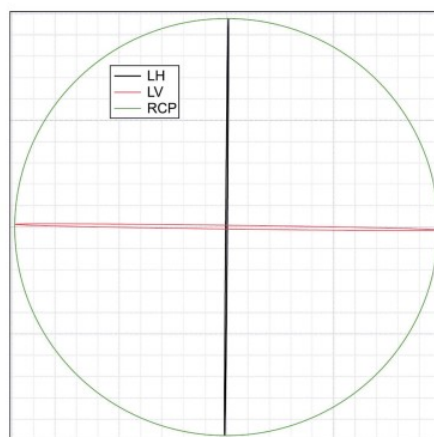
$$S_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} + S_4$$

Où :  $S_0$  est le flux total.  $S_1$  correspond à la différence de flux entre les polarisations linéaires horizontale (LH) et verticale (LV).  $S_2$  correspond à la différence de flux entre les polarisations linéaires inclinée à 45 ° et celles inclinées à 135 °.  $S_3$  est le taux de polarisation circulaire, i.e. la différence de flux entre la composante de polarisation circulaire droite (RCP) et celle de polarisation circulaire gauche (LCP).  $S_4$  est la composante non polarisée de la lumière normalisée, qui dans notre cas peut être due à des défauts magnétiques de

l'onduleur, à un désalignement de la ligne de lumière ou à une certaine pollution optique. Par convention, une polarisation (RCP) pure correspond à la rotation du champ électrique associé dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur fixe regardant la lumière qui lui parvient, avec :  $S_3 / S_0 = 1$  ( $S_3 > 0$ ).

A partir d'un alignement d'essai (au niveau onduleur), la mesure de la polarisation par le polarimètre permet en deux itérations, de déterminer la correction de phase et d'ellipticité à appliquer pour obtenir une quasi parfaite CPL au niveau du polarimètre et donc au niveau de l'échantillon. Cette relation entre les champs magnétiques et les paramètres de Stokes de la lumière émise a été implémentée au niveau du système de contrôle de l'onduleur<sup>120 126</sup>, de façon à être totalement transparente pour l'utilisateur.

Pour une polarisation linéaire (LPL), les mesures sont très satisfaisantes, la composante linéaire absolue  $S_1$  est  $\sim \pm 0.99$ , i.e. une polarisation quasi parfaite. Pour le mode de polarisation circulaire (CPL), il a fallu corriger l'ellipse de départ pour minimiser les résidus des composantes linéaires ( $S_1$  et  $S_2$ ) jusqu'à une valeur négligeable (en-dessous de 1 ou 2 %). On obtient ainsi une (CPL) quasi parfaite sur l'ensemble de la gamme VUV avec des valeurs absolues de  $S_3$  comprises entre 0.97 et 0.99 (pour RCP et LCP) telles que présenté dans la figure 32.



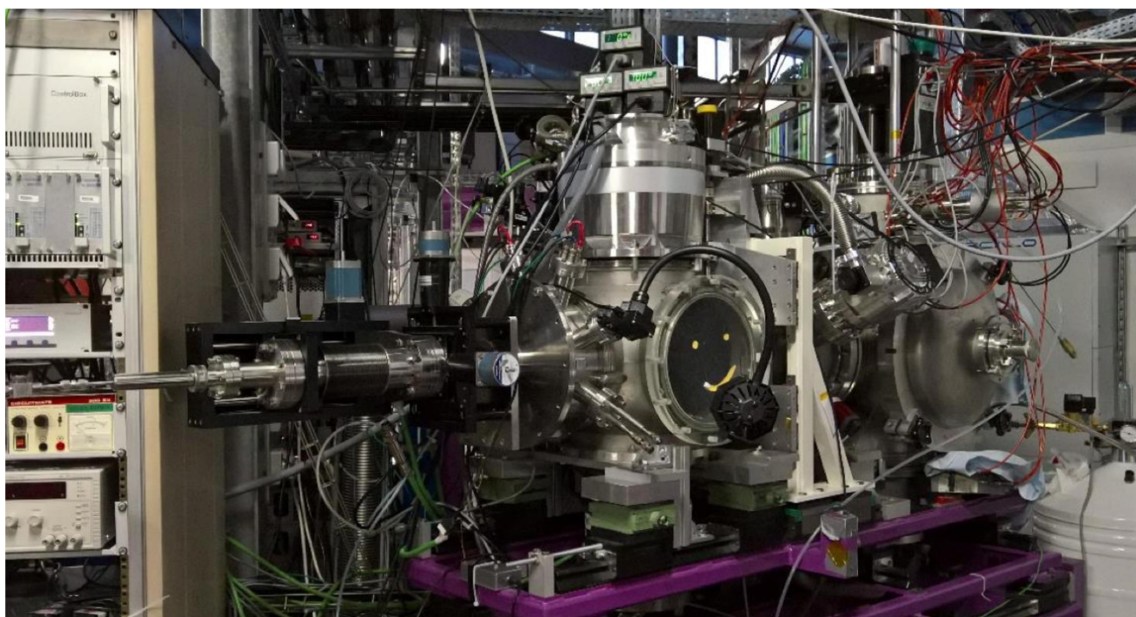
**Figure 32:** Ellipses de polarisation mesurées avec le polarimètre VUV in situ, à 20 eV pour différents modes de polarisation: Polarisation linéaire verticale (LV,  $S_1 = 0,99$ ); polarisation linéaire horizontale (LH,  $S_1 = +0,99$ ); circulaire droite (RCP,  $S_3=0,99$ )<sup>120</sup>.

Cette mesure est essentielle pour étalonner le mode de fonctionnement en mode (CPL),

et vérifier l'effet de la contamination par le carbone sur le taux de polarisation absolue en déterminant  $S_4$ , ainsi que  $S_3$  nécessaire pour normaliser si besoin les signaux PECD<sup>83</sup>. En effet, le PECD mesuré évolue linéairement avec le taux de polarisation circulaire absolu de  $S_3 / S_0$ . La connaissance précise de ce taux pour chaque énergie de photon ( $h\nu$ ) est nécessaire afin de fournir les  $b_1$  absolus après normalisation, et ainsi permettre une comparaison qui fait du sens avec les calculs théoriques. En pratique, vue le caractère quasi-parfait de la CPL sur DESIRS (avec  $S_3 \geq 0.97$ ), nous n'avons pas renormalisé les données de  $b_1$  mesurées. Enfin à cause des effets sur le faisceau, et d'une hystérésis résiduelle de l'onduleur, le switch de polarisation se fait en 3-20 secondes aujourd'hui.

## 2 Chambre SAPHIRS et son spectromètre i2PEPICO : DELICIOUS 3

SAPHIRS (Spectroscopie d'Agrégats Photoionisés par le Rayonnement Synchrotron) est la station expérimentale permanente installée sur la branche A de DESIRS<sup>127</sup>. Cette station, est destinée à l'étude de la photodynamique VUV (spectroscopie, PI et DPI) en phase gaz : molécules, atomes, radicaux, agrégats, et nanoparticules (NPs).

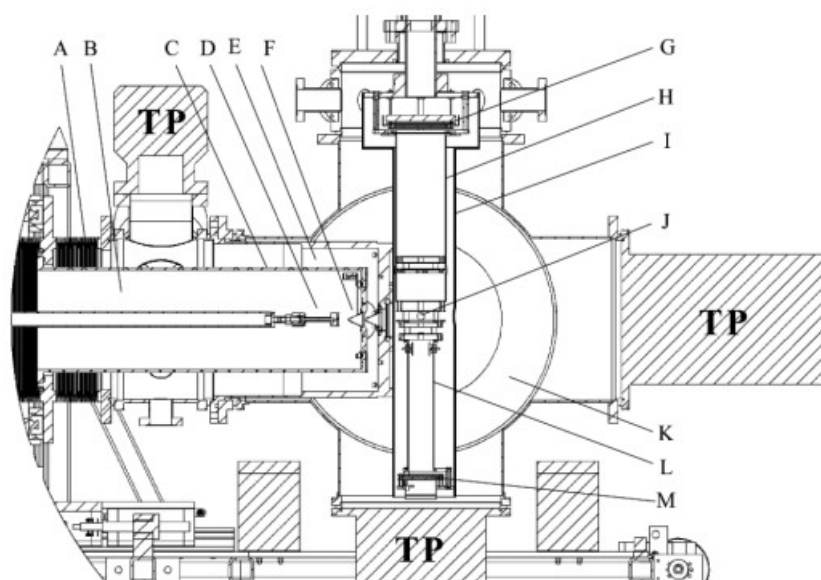


*Figure 33: Photo de la station expérimentale SAPHIRS.*

### 2.1 Mise à niveau de SAPHIRS : géométrie à double skimmer

Afin de répondre aux exigences des utilisateurs de la ligne de lumière DESIRS en termes de vide (notamment pour l'étude de la chimie à température ambiante (ANR Synchrokin)

et des nanoparticules) et pour améliorer les performances du spectromètre  $i^2$ PEPICO DELICIOUS 3 (qu'on décrira plus loin), la station SAPHIRS a été optimisée en 2014 avec l'ajout d'un étage de pompage différentiel pourvu d'un double skimmer (DS). L'un des principaux effets de la mise à niveau de SAPHIRS est la réduction du diamètre du faisceau moléculaire dans la région de photoionisation en utilisant le double skimmer tel qu'il est couramment utilisé dans la communauté de la dynamique moléculaire.



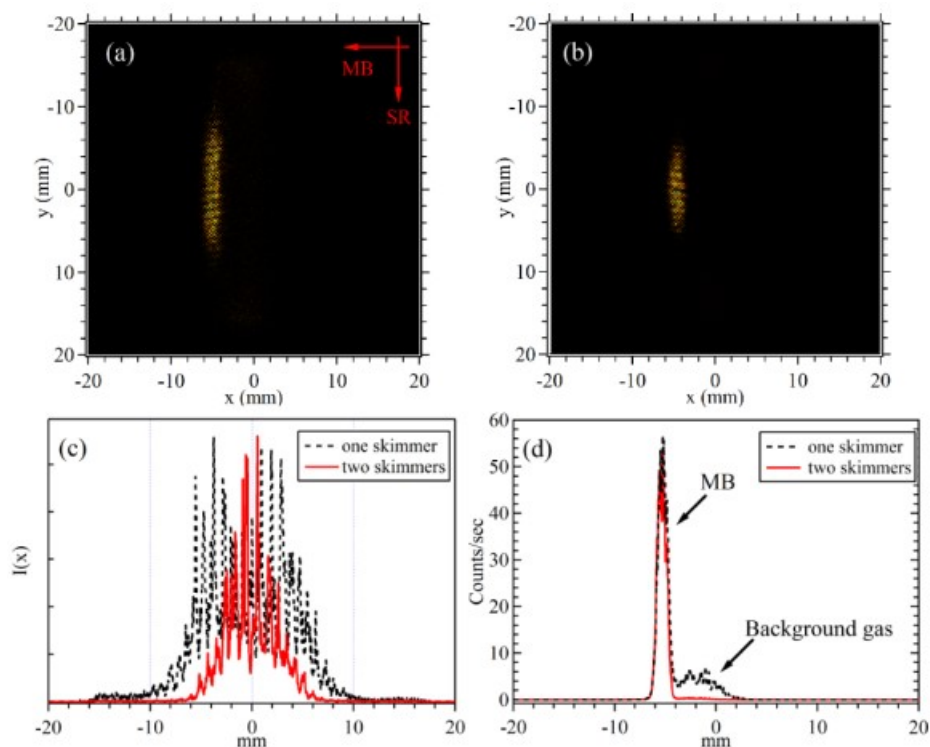
**Figure 34:** Vue d'ensemble de la chambre SAPHIRS avec le double-skimmer et avec le Spectromètre  $i^2$ PEPICO DELICIOUS 3 à l'intérieur<sup>127</sup>.

Pour mesurer la taille réelle du faisceau moléculaire, l'image d'ion de l'Ar a été acquise à  $h\nu = 17$  eV avec un seul « skimmer » (cf Figure 35 (a)). La forme classique du faisceau est un cigare allongé le long de l'axe des photons. Le faisceau moléculaire (MB) se propage horizontalement de l'est vers l'ouest dans l'image et la direction du faisceau synchrotron est du nord au sud.

L'ajout du double « skimmer » dans les mêmes conditions expérimentales réduit la longueur nord-sud d'un facteur  $\sim 2$ , de sorte que la largeur du faisceau moléculaire est réduite à 4 mm au lieu de 7 mm avec un seul skimmer (cf distributions d'intensité représentées dans la figure 35 (c) intégrées dans la direction du faisceau moléculaire montrant l'étalement horizontal du jet). Les distributions d'intensité de la figure 35(d) peuvent être divisées en deux parties, une partie intense supersonique avec un



déplacement vis à vis du centre du détecteur, dû à la vitesse du faisceau moléculaire attribuée aux espèces froides, et une composante plus faible centrée autour de la position zéro qui provient du gaz de fond (« fond thermique ») à la température ambiante. Grâce à l'ajout du double-skimmer, nous constatons que la quantité de gaz de fond a été sensiblement réduite, ce qui indique qu'on a formé un faisceau moléculaire plus collimaté et plus pur en terme de distribution de vitesse. Les données ont été normalisées au taux de comptage expérimental, pour une distance donnée entre la région d'interaction et la buse. Il n'y a pratiquement aucune perte de signal sur la composante supersonique, et seule la composante thermique disparaît quasiment.



**Figure 35:** Les images ionique de  $Ar^+$  enregistrées à  $h\nu = 17$  eV avec (a) un skimmer et (b) deux skimmers. Projection d'image intégrée le long des axes (c) des abscisses et (d) des ordonnées, où les lignes pointillées en noir correspondent au cas à un skimmer, et les lignes pleines rouges au cas à deux skimmers<sup>127</sup>.

De fait, SAPHIRS se compose de trois enceintes sous vide : La chambre source (jet) est pompée par deux pompes turbo-moléculaires (Adixen ATP3000M, 2000 l/s), et une Seiko Seiki (STPH1000C, 1000 l/s), la chambre DS (pompage différentiel) est pompée par trois pompes turbo-moléculaires (Edwards nEXT300D, 300 l/s) et la chambre d'ionisation par une pompes turbo-moléculaires (Leybold TurboVac1000, 1000 l/s) et une pompe turbo

moléculaire (Edwards, STP-iXA3306C, 2350 l/s). Les pompes turbo-moléculaires des chambres à jet et DS sont pompées par la même pompe primaire 120 m<sup>3</sup>/h (Adixen ADP122), et les pompes turbo-moléculaires de la chambre d'ionisation sont pompées par une pompe primaire à 28 m<sup>3</sup>/h (Adixen ADP28G). Les pressions de base sans charge de gaz dans les trois chambres sont de l'ordre de quelques 10<sup>-8</sup> mbar. La source de l'échantillon (buse simple, four, lentille aérodynamique...) est fixée sur un manipulateur XYZ commandé par ordinateur et sa position peut être réglée sous vide pour optimiser en temps réel le faisceau moléculaire.

Après avoir traversé le premier skimmer séparant les chambres jet et DS, le faisceau moléculaire atteint la chambre DS. La position de ce skimmer peut être optimisée sous vide car sa fixation est solidaire d'un cylindre intérieur mobile qui est relié, via un soufflet flexible, à un autre manipulateur XYZ commandé par ordinateur. Le second skimmer séparant la chambre DS de la chambre d'ionisation est situé à environ 15 mm en aval du premier skimmer et fixé mécaniquement au centre de la chambre. Une mince vanne coulissante derrière le deuxième skimmer est installée et utilisée pour isoler la chambre d'ionisation lorsque les chambres DS et à jet sont mises à l'air par exemple pour recharger le four. Ensuite, le faisceau moléculaire (MB) arrive à la région de photoionisation et traverse le faisceau synchrotron à angle droit au centre du spectromètre DELICIOUS 3. Les pressions de travail typiques dans les chambres à jet, DS et ionisation se situent dans les gammes de 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-8</sup> mbar, respectivement, avec le faisceau moléculaire activé, et un ordre de grandeur de plus en mode aérosols.

## **2.2 Spectromètre à double imagerie de coïncidence d'électrons et d'ions DELICIOUS 3**

Les mesures d'AR-PES sont possibles avec des analyseurs électrostatiques. Ils conduisent à une très bonne résolution en énergie (de qq meV à 100 meV même à haute énergie cinétique) mais souffrent d'une faible efficacité de détection (moins de 1 %). De plus, ils ne sont pas efficaces pour les électrons lents (< 5 eV), là où le PECD est souvent maximal et le plus sensible au potentiel moléculaire.

Depuis les années 80, les techniques d'imagerie d'électrons et d'ions ont connu un développement continu dans plusieurs directions, et notamment vers l'obtention d'une meilleure résolution en énergie. Ces techniques sont connues par leur efficacité de collection (100 % électrons émis dans un angle solide de  $4\pi$ ), donc bien adaptées aux mesures de PEPICO ainsi qu'à la mesure d'électrons lents, mais souffre d'une faible résolution due à la taille de la région d'interaction qui peut conduire à des images floues.

En 1997, Eppink et Parker<sup>128</sup> ont amélioré grandement les performances de l'imagerie via la technique du «Velocity Map imaging» (VMI) introduisant des champs inhomogènes qui produisent une lentille électrostatique pour focaliser les particules chargées, de façon à ce que la position d'impact d'une particule sur le PSD dépend uniquement de la quantité de mouvement initiale de la particule et non pas de sa position initiale exacte conduisant à des résolutions ultimes typiques de l'ordre de qq % (de  $E_{c\ max}$ ) pour des électrons rapides (recueillis sur le bord du PSD). En 2003, Sztaray et Baer<sup>129</sup> ont appliqué cette méthode aux électrons de seuil pour la mesure de TPES, dans laquelle une source de lumière d'énergie variable est utilisée de manière à ce que les électrons de seuil (KE proche de zéro), puissent être produits et détectés à chaque fois qu'un état donné du cation est atteint (et en coïncidence avec les ions dans le mode TPEPICO<sup>130</sup>). Cette technique de spectroscopie de photoélectron présente l'avantage d'une très bonne résolution en énergie d'électron plus élevée (qq meV – qq 10 meV, voire sub-meV sur DESIRS<sup>131</sup>), au détriment de la vitesse (1 scan ~ 12h) car acquisition non-multiplexe et de la perte de l'information angulaire.

Le VMI est bien adapté à la détection en coïncidence é/ion grâce à l'efficacité de collection (100 %). Un tel schéma PEPICO a été mis en œuvre<sup>121 131 132</sup>, et est compatible avec les sources RS quasi-continues en fonctionnement multi-paquets, contrairement aux spectromètres type COLTRIMS<sup>133</sup>, nécessitant des sources de rayonnement pulsées, telles que fournit via les modes « few bunches » des anneaux de stockage, qui sont très minoritaires en général (et notamment à SOLEIL).

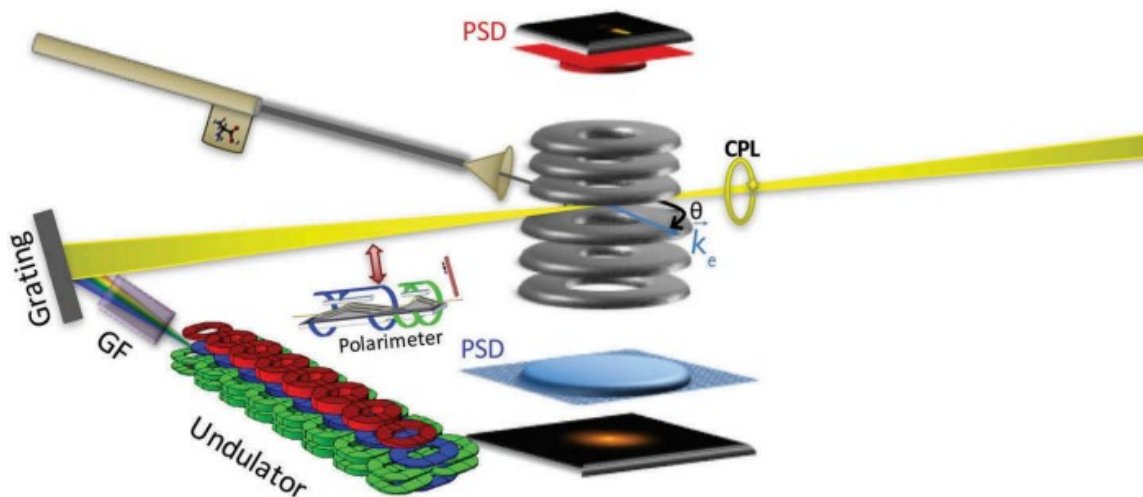
### 2.2.1 Caractéristiques de DELICIOUS 3

Dans cette thèse, pour enregistrer les données expérimentales, nous avons eu recours au spectromètre double imageur à coïncidence électrons/ions  $i^2$ PEPICO DELICIOUS 3<sup>121</sup>. Ce dernier est installé dans la chambre d'ionisation de SAPHIRS et a été conçu pour être capable d'opérer en mode continu. Le faisceau moléculaire, le faisceau synchrotron et l'axe principal de DELICIOUS 3 se croisent à angle droit dans la région d'ionisation.

DELICIOUS 3 couple comme son prédécesseur, DELICIOUS 2<sup>131</sup> un VMI à un spectromètre à temps de vol de Wiley-MacLaren (WM-TOF) afin de pouvoir opérer en mode coïncidence électrons/ions. Les électrons et les ions produits dans le processus de photoionisation sont extraits et accélérés par un champ continu verticalement dans des directions opposées vers le dispositif VMI ( $e^-$ ) et l'analyseur d'ions (WM-TOF) respectivement. Pour DELICIOUS 3, la détection d'ions se fait via un PSD en imageant la vitesse en 3 D (c'est la principale différence de fonctionnalité avec DELICIOUS2).

DELICIOUS 3 (que l'on notera aussi D3) a été conçu pour être capable de détecter aussi bien les électrons rapides que les électrons de seuils en coïncidence avec les ions, afin d'étudier la dynamique de photoionisation VUV en couche de valence sur des espèces triées en masse ainsi que d'étudier la dynamique de fragmentation des cations sélectionnés en états électronique<sup>134</sup>.

La puissance de la technique  $i^2$ PEPICO permet d'étudier les clusters triés en masse (ex : PAHs,  $H_2O$ , espèces chirales..), de supprimer le « background » quand on s'intéresse à des espèces minoritaires (l'utilisation du ROI), trier des espèces parasites qui viennent d'une décomposition, étudier des mélanges de molécules dans des environnements complexes (Ex : flames<sup>135</sup>, tube à écoulement<sup>136</sup>).



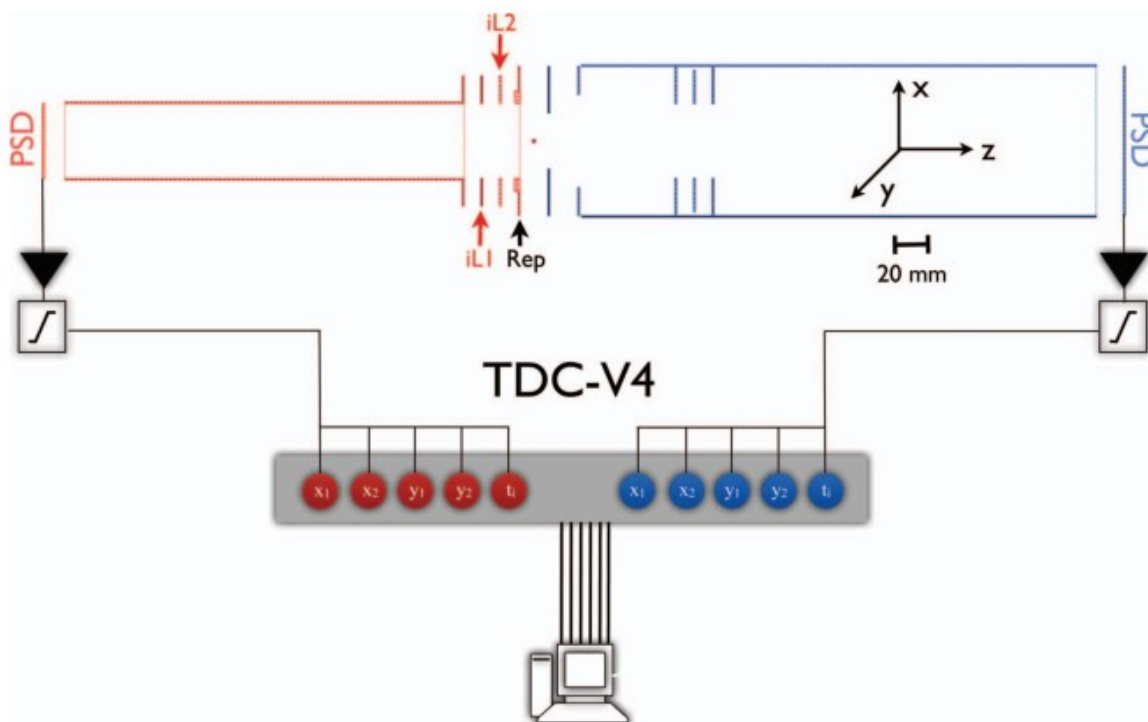
**Figure 36:** Dispositif expérimental montrant le couplage de la ligne de lumière DESIRS au spectromètre i<sup>2</sup>PEPICO DELICIOUS 3 (D'après <sup>137</sup>).

## 2.2.2 Principes et performances

Le spectromètre double imageur i<sup>2</sup>PEPICO DELICIOUS3<sup>121</sup>, bénéficie du développement de la détection en coïncidence type multi-start (électrons) /multi-stop (ions). La figure 37 montre le schéma de principe du spectromètre D3, contenant deux PSD (pour les électrons et les ions). Les PSDs (munis d'une anode à lignes à retard 2D, commerciale (Roendtek pour un diamètre de 80 mm coté électrons)) permettent de mesurer la position d'une particule via la mesure du temps de propagation vers les 4 coins de l'anode du nuage électronique consécutifs à l'amplification de l'impact initial par les galettes de microcanaux (MCP). Notons qu'à l'intérieur du « drift tube » des électrons, une lentille divergente a été insérée pour augmenter la taille des images de photoélectrons lents, ainsi, discriminer plus efficacement les électrons rapides pour un champ d'extraction donné et conserver une bonne résolution côté électron en mode TPES tout en ayant des potentiels assez élevés pour une bonne résolution en masse côté ion. L'augmentation en taille du PSD électrons de 40 mm (D2) à 80 mm (D3) a multiplié par quatre la bande passante en énergie cinétique (i.e. l'énergie cinétique maximum pour un potentiel de « repeller » donné). Le côté ionique comprend sur D3 un détecteur de position (PSD) (home-made) de 40 mm basé sur une anode à ligne à retard, placé à la fin du spectromètre de WM avec deux régions d'accélération. Dans la deuxième région d'accélération, deux électrodes sans grille

( $iL1$  et  $iL2$ ) assurent la focalisation spatiale des particules chargées dans le plan du PSD, en plus de la focalisation temporelle propre au WM-TOF<sup>138</sup>. Deux défecteurs ont également été ajoutés le long de l'axe du jet moléculaire pour compenser la vitesse du jet moléculaire et permettre l'étude d'espèce lourde (agrégats notamment).

8 signaux de positions, plus deux signaux rapides provenant des MCP électrons et ions sont préamplifiés, discriminés et introduits dans un convertisseur de temps numérique (TDC, conçu par la plateforme du CNRS DTPI), au cœur de la chaîne d'acquisition de données. Le TDC connecté à la carte PCI de l'ordinateur, fonctionne avec un pas de codage temporel (une résolution temporelle) de 120 ps. Il est possible avec ce TDC d'acquérir expérimentalement un flux de données de 1.5 Mevents/s sans perte.



**Figure 37:** Schéma du spectromètre DELICIOUS III à l'échelle. Le rouge (respectivement, le bleu) correspond au côté ion (respectivement, l'électron) et à la chaîne d'acquisition des données (TDC). La longueur totale du spectromètre mesurée entre les deux PSD est de 579 mm<sup>121</sup>.

a. Amélioration de la résolution en énergie de côté électron :

Pour caractériser les performances du VMI, d'abord, l'énergie cinétique du PSD doit être calibrée, afin de quantifier la relation entre l'énergie cinétique et la coordonnée radiale du

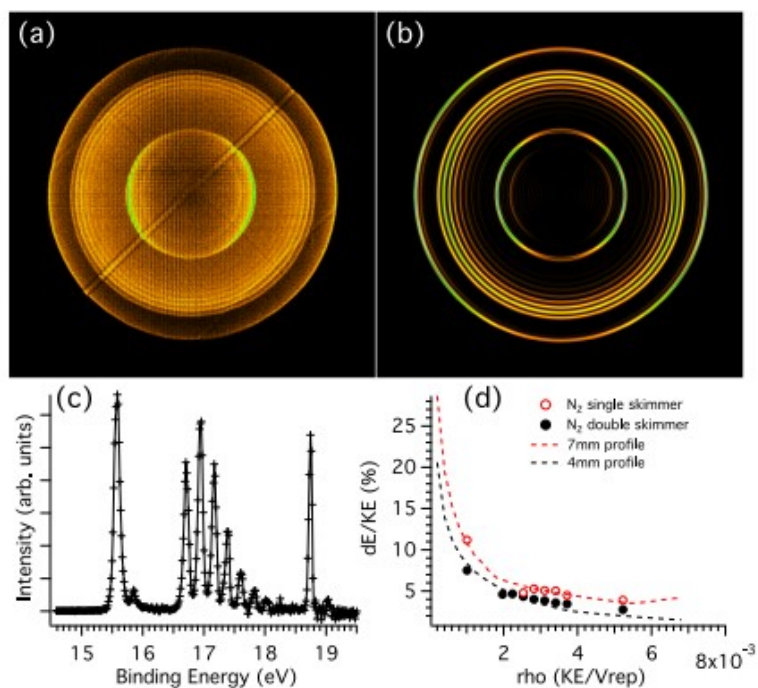
détecteur. La relation de calibration est donnée par l'expression suivante :

$$E = |q|V_{rep} \frac{R^2}{C^2}$$

Où  $q$  est la charge électronique élémentaire,  $V_{rep}$  est le potentiel du « repeller » appliqué,  $R$  est la coordonnée radiale sur le détecteur, et  $C$ , est le coefficient de calibration.

Pour déterminer ce terme de calibration, plusieurs images de photoélectrons du Xénon ont été enregistrées pour différentes valeurs de « repeller » et à différentes énergies de photon ( $h\nu$ ). En reliant l'énergie cinétique des photoélectrons des états  $(5p^{-1})^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  du Xénon à la coordonnée radiale  $R$  du détecteur, une valeur de  $C_{VMI} = 48,6$  cm a été obtenue.

Outre l'amélioration des performances en termes de vide sur SAPHIRS, l'une des améliorations apportées par la géométrie à double skimmer est d'améliorer la résolution en énergie d'électron (KE) du VMI. Celle-ci était au mieux  $\frac{\Delta E}{KE} = 4\%$  sur le bord du PSD avec une géométrie à un skimmer<sup>121</sup> mesurée sur  $N_2$  dont le spectre de photoionisation est bien connu. Un facteur limitant important en termes de résolution énergétique est le volume source, i.e. la dimension le long de l'axe du RS, estimée à 7 mm (imagerie d'ions) et de diamètre  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ . Ce qui produit des aberrations hors axe surtout pour les trajectoires éloignées de l'axe de la lentille. Les simulations numériques concordent bien maintenant aux courbes expérimentales pour la configuration à 1 skimmer, comme illustré sur la figure 38, et montre le gain obtenu grâce à la géométrie à 2 skimmers.



**Figure 38:** (a) Image d'électron brute et (b) inversée par l'algorithme *pBases*, de  $N_2$  photoionisé à  $h\nu = 19.5$  eV obtenue avec  $V_{rep} = 1750$  V, (c) PES correspondant montrant une résolution en énergie cinétique (KE) ultime de 2.8% (d) Résolution en énergie cinétique<sup>139</sup>.

De plus, l'échange de l'unité multicanaux amplificateur/discriminateur (Roentdek ATR19) contre une autre unité ATR19, a conduit à une nette amélioration de la résolution qui apparaît déjà sur l'image brute sur laquelle est visible l'ombre de la fine grille située juste devant le PSD\_électron (cf Figure 38 (a)). Nous estimons maintenant la résolution spatiale du détecteur à environ 0.4 mm FWHM (170  $\mu$ m RMS).

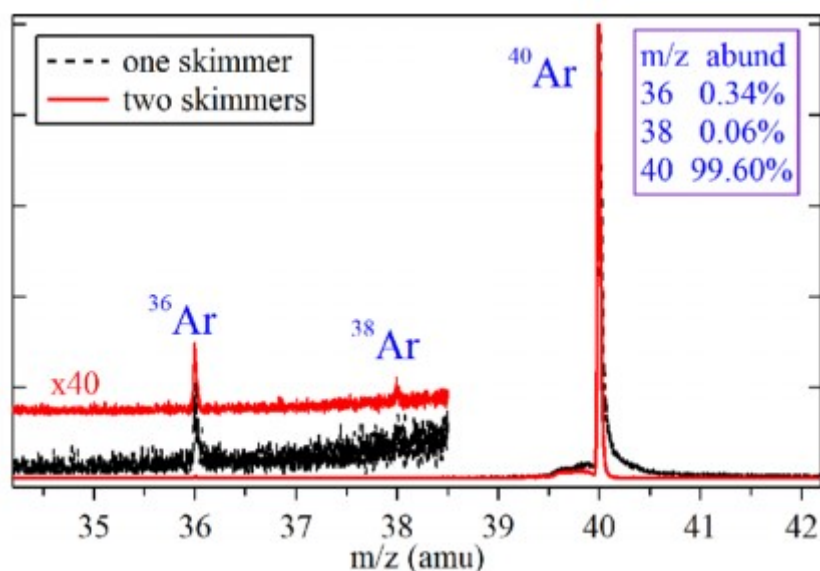
L'image de photoélectron et le PES correspondant de  $N_2$  photoionisé à 19.5 eV montrent que nous pouvons atteindre sur le bord du détecteur une résolution en énergie cinétique de 2.8 %. Nous attribuons cette amélioration spectaculaire de la résolution électronique au meilleur fonctionnement des 4 signaux de la ligne à retard puisqu'apparemment, dans notre ancien dispositif, le signal avait été mal traité par un circuit électronique défectueux. Ce gain en résolution est également attribué, mais dans une moindre mesure, à la présence du double skimmer.

#### b. Amélioration de la résolution en masse des ions :



Le spectromètre de WM-TOF modifié, comprend un champ électrostatique permettant d'accéder à la distribution 3D complète de la quantité de mouvement des particules. L'énergie cinétique totale des ions est mesurée par la position 2D de la particule sur le PSD ( $E_{xy}$ ), et son temps de vol ( $E_z$ ). En réglant  $iL1$  et  $iL2$  sur des tensions intermédiaires, le champ dans la deuxième région d'accélération du WM devient homogène le long de l'axe du spectromètre aux dépens de la perte de la composante  $E_{xy}$ . La lentille électrostatique peut être désactivée. Nous distinguons ainsi deux modes de fonctionnement différents, où la lentille est soit activé ou désactivé, que nous appelons les « 3D Momentum focusing » et « Time focusing » i.e. les focalisations spatiales et temporelles, respectivement<sup>121</sup>. Dans les deux modes, les résultats théoriques et expérimentaux concordent, de sorte que le seul avantage de travailler en mode désactivé (focalisation temporelle) est d'augmenter la durée de vie du détecteur d'ions en augmentant la surface d'impact sur les (MCPs) lorsque les informations concernant l'énergie ne sont pas nécessaires, puisque les particules ne sont plus focalisées dans le plan du détecteur. La sensibilité des spectres de masse TOF a été améliorée après l'installation du double skimmer, par la détection et la séparation claire d'isotopes très minoritaires dont le signal était enfoui dans le bruit dans la géométrie à un skimmer.

L'effet direct de la réduction du « gaz de fond » est l'amélioration spectaculaire du niveau de signal sur bruit, avec les mêmes conditions expérimentales que dans la figure 38. Les spectres de masse à temps de vol (TOF) des ions  $Ar^+$  ont été enregistrés à  $h\nu = 17$  eV dans les configurations à un et deux skimmer(s) et sont représentés sur la figure 39. Trois isotopes d'Argon avec  $m/z = 36, 38$  et  $40$  sont identifiés dans les spectres de masse, avec des rapports correspondant à leurs abondances naturelles, largement dominés par l'isotope  $^{40}Ar$ . Bien que le comptage total d'ions ait quelque peu diminué (d'un facteur d'environ 2/3).

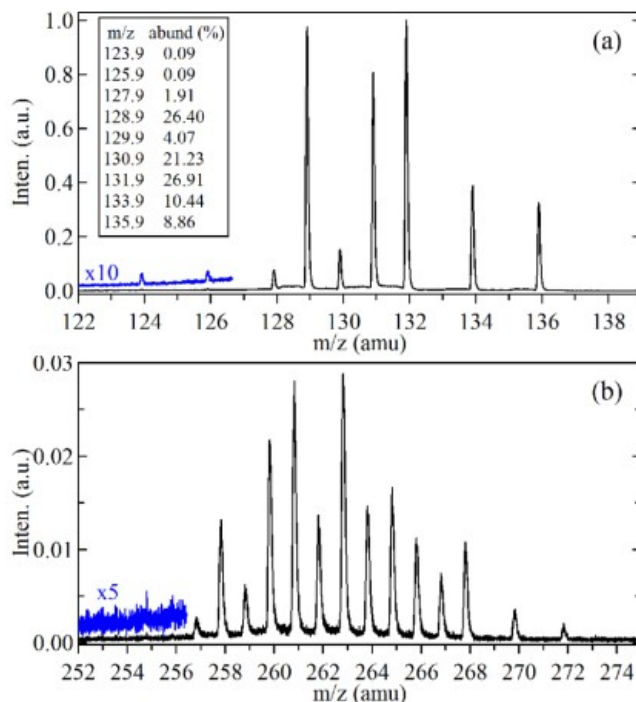


**Figure 39:** Spectres de masse TOF des isotopes d'Ar enregistrés à  $h\nu = 17$  eV avec une configuration de faisceau moléculaire à un skimmer (ligne pointillée noire) et à deux skimmers (ligne rouge-continue). Les données à l'échelle x40 et les abondances d'isotopes d'Ar ont également été insérées<sup>127</sup>.

De plus, la forme du pic  $^{40}\text{Ar}$  dans le spectre de masse du double-skimmer est plus symétrique que celle du spectre de masse à un seul skimmer dans lequel le pic  $^{40}\text{Ar}$  montre une longue queue vers les masses élevées en raison de la plus grande taille du faisceau moléculaire. Par conséquent, toute réduction de la taille transversale de la région d'ionisation conduit à une sensibilité réduite au gradient de potentiel électrique induit par l'électrode d'extraction ouverte, et donc à une finesse accrue des pics du spectre de masse ainsi qu'à une forme plus symétrique en raison de la forte réduction de la longue queue du TOF.

Dans le cas présent (cf Figure 40), la résolution en masse a été mesurée expérimentalement avec le Xénon en raison de sa composition isotopique intéressante. Les spectres de masse TOF de (a) Xe et (b) Xe<sub>2</sub> ont été enregistrés à  $h\nu = 12.4$  eV avec une tension du 'repeller' de 500 V. Pour l'isotope du Xénon de masse 132, nous avons mesuré un pouvoir résolvant en masse de l'ordre de  $M/\Delta M = 1700$  (FWHM), indiquant que la résolution en masse a été multipliée par plus de 2 par rapport au cas à un seul skimmer, et correspond typiquement à un pouvoir résolvant de 900 à 90% de séparation entre les pics adjacents<sup>121</sup>. Ceci est important pour étudier la photochimie correspondant à l'élimination d'un atome d'hydrogène de très grandes espèces telles que les hydrocarbures aromatiques

polycycliques (PAHs) ou les complexes de métaux lourds par PEPICO.



**Figure 40:** Temps de vol (TOF) du (a) Xe et (b) Xe<sub>2</sub> enregistrés à une énergie photon de 12.4 eV avec un "repeller" de 500 V en mode de focalisation temporelle<sup>127</sup>.

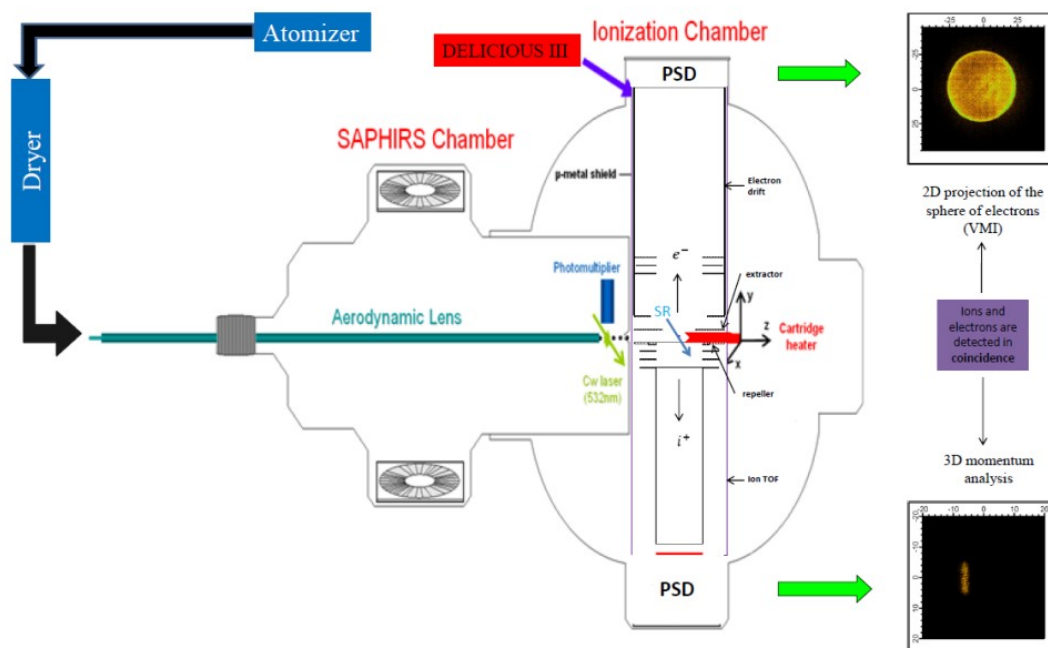
## 2.3 Méthodes de mise en phase gaz

Certaines molécules biologiques chirales sont fragiles, thermolabiles, et difficiles à mettre en phase gazeuse. En raison de leur très faible volatilité et de leur possible dégradation thermique lors du chauffage, deux méthodes de vaporisation complémentaires déjà utilisés dans le cas de l'alanine<sup>109</sup>, ont été adoptées dans cette thèse. La première consiste en la thermodésorption d'aérosols dénommée méthode du (TD), qui est connue pour ne produire que des molécules libres intactes sans aucune dégradation thermique. La seconde technique est le chauffage résistif (RH) dans un four couplé à une expansion adiabatique. Cette dernière, offre une meilleure résolution en masse, des images de photoélectron plus nettes et la possibilité d'utiliser pleinement l'imagerie des ions.

### 2.3.1 Thermodésorption d'aérosols (TD)

Dans le cas de molécules thermolabiles, telles les biomolécules chirales, une méthode de « thermodésorption d'aérosols », dite méthode du (TD), a été développée sur DESIRS<sup>140</sup>

(cf Figure 41). Elle est basée sur la production d'aérosols homochiraux correspondant aux molécules chirales étudiés, par nébulisation dans un atomiseur d'une solution de molécules énantiopures diluées dans l'eau. L'optimisation de la production et de la transmission d'aérosols dépend du choix du solvant, ainsi que la nature et de la pression du gaz porteur.



**Figure 41:** Schéma du système d'aérosols montrant la production (atomizer + dryer), la transmission (gaz porteur + lentilles aérodynamique) et désorption (thermodésorbeur (TD)).

#### a. Production et Caractérisation des aérosols,

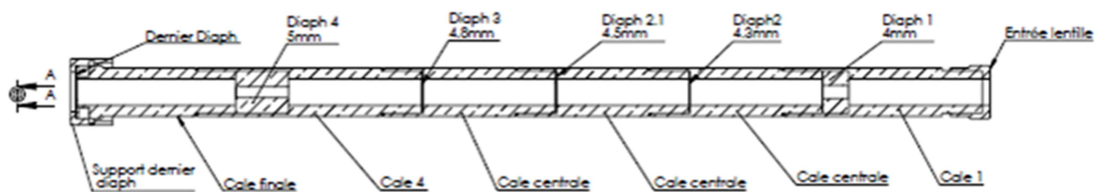
Des aérosols de molécules chirales (acides-aminés (aas) dans notre cas) sont produits par nébulisation d'une solution saturée de concentration 1g/l dans l'eau (0.4 g/l dans le cas de la tyrosine) de l'échantillon étudié, à l'aide d'un atomiseur (TSI 3076) utilisant un gaz porteur adéquat (gaz rare ou N<sub>2</sub>). La pression du gaz porteur est un compromis entre la consommation du gaz et le rapport signal/bruit. Dans notre cas, 2 bars d'hélium (He) ont donné un signal plutôt élevé par rapport aux autres gaz rares. Ensuite, les aérosols formés sont séchés par un « dryer » à diffusion, qui se présente comme une colonne de séchage de 2 m de longueur, remplie de gel de silice, permettant d'absorber l'essentiel des molécules d'eau présentes à la surface des aérosols. En sortant du dryer, la distribution de taille des NPs sera mesurée par le SMPS (« Size Particle Mobility Analyser »), comme on le

verra au chapitre 5.

#### b. La transmission

La transmission du faisceau de nanoparticules est ensuite assurée par une nouvelle lentille aérodynamique de haut débit, disponible sur DESIRS depuis l'été 2016, qui sert à la focalisation du faisceau de NPs, offrant une transmission de 10 à 20 fois plus élevée que l'ancienne. En effet, en sortant du « dryer », les particules d'aérosols séchées (~ 100 nm) passent à travers un orifice limitant (« pinhole ») de 200  $\mu\text{m}$  qui assure une pression de 6 mbar dans le système de lentilles aérodynamiques (ALS) pendant les expériences de PECD. En plus, la canne de la lentille est montée sur un manipulateur à 3 dimensions dans la chambre d'expansion SAPHIRS, permettant son alignement avec le centre des deux skimmers joignant les chambres d'expansion et celle d'ionisation<sup>127</sup>, permettant ainsi de maximiser le signal de l'électron, dans les meilleures conditions d'alignement entre le faisceaux de NPs et le rayonnement (RS). La nouvelle lentille en acier inoxydable et d'un diamètre interne de 18 mm, bénéficie de quelques différences-clés par rapport à l'ancienne, tel qu'un meilleur alignement par construction (mécanique) de ses diaphragmes et un nombre réduit de cellules (6 au lieu de 8), ainsi qu'un trou limitant placé à l'extérieur de l'enceinte (coté air), donc facile à nettoyer (bain à ultra-sons) sans casser le vide. Nous avons désormais un meilleur alignement avec les deux skimmers de 2 mm (1 et 2 mm dans le cas du four), et le faisceau de NPs est guidé sur l'axe central, et focalisé vers la région d'interaction de SAPHIRS par le diaphragme final de taille 3.6 mm (cf Figure 42).

L'efficacité de transmission de la lentille a été estimée en utilisant la procédure de simulation développée par Wang et al.<sup>141</sup>. La transmission du jet moléculaire est d'environ 100 % pour des diamètres de NPs allant de 30 nm à 300 nm<sup>142</sup>. Le diamètre du faisceau de nanoparticules a été estimé, d'après le profil 2D (mapping) du signal d'électron à environ 450  $\mu\text{m}$  dans la région d'interaction avec le RS.

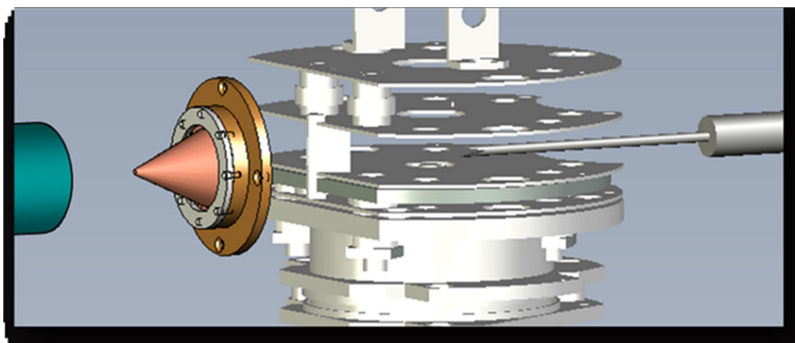


**Figure 42:** La conception mécanique de la nouvelle lentille aérodynamique.

c. La désorption assurée par le thermodésorbeur (TD)

En pratique, les nanoparticules qui ont traversées les deux skimmers sont séparées par une chambre de pompage différentiel, éliminant la plus grande partie de la phase gazeuse. Après avoir traversé le dernier « skimmer », le faisceau de NPs impacte le thermodésorbeur (TD), qui consiste en une pointe chaude en V, en tungstène poreux de diamètre  $\phi = 3\text{mm}$ , située dans la région d'interaction du VMI<sup>140</sup> (cf Figure 43), qui vaporise l'aérosol et libère une plume de molécules neutres et intactes. Le TD est inséré près du volume d'ionisation (à une distance d'environ 3 mm du RS), de façon à affecter le moins possible les performances du spectromètre. Si la qualité de l'image des photoélectrons n'est pas primordiale (TPES par exemple), on peut l'insérer jusqu'à 1 mm. La distance qui sépare le TD à la région d'interaction est importante, car le signal décroît exponentiellement avec cette distance. Le TD est chauffé, par une cartouche chauffante commerciale (Watlow), à des températures pouvant atteindre 870 K. Cependant, les températures réelles au bout du TD (à considérer dans nos expériences) sont déterminées à partir de notre courbe de calibration (voir annexe).

Dans le volume d'interaction, les molécules sont ionisées par le rayonnement synchrotron et la distribution d'énergie cinétique de photoélectrons/photoions émis est mesurée par D3. Notons que la pureté spectrale du RS, assurée par l'utilisation du filtre à gaz rempli de krypton (Kr) ou xénon (Xe), en fonction de la plage d'énergie de photon utilisée, est cruciale afin d'éliminer les contributions liées au gaz porteur et à l'eau résiduelle, qui dominent très largement le signal des molécules thermodésorbées.



*Figure 43: Image du TD inséré dans la chambre d'ionisation.*

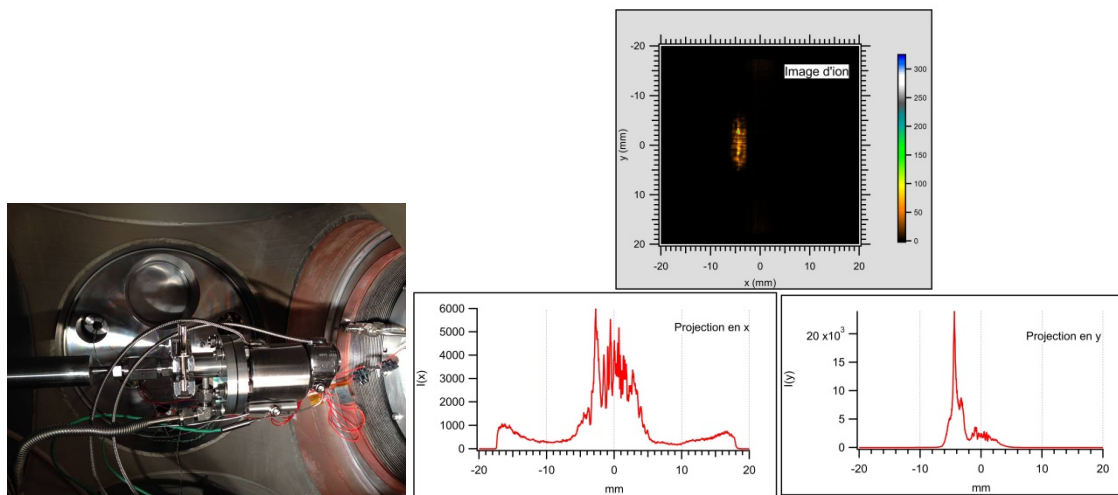
### 2.3.2 Chauffage résistif (RH)

Nous avons également utilisé comme méthode de vaporisation complémentaire, pour les échantillons solides nécessitant un chauffage à haute température, la technique du chauffage résistif (RH) dans un four couplé à une expansion adiabatique permettant à priori d'avoir des molécules plus froides (au moins translationnellement) et de ne pas avoir de perturbations électrostatiques dues au TD. Ceci conduit à de belles images d'ions et d'électrons (même à haute KE pour le VMI) ainsi que la possibilité de faire de l'imagerie ionique (ROI) (voir plus loin) et de travailler facilement au-dessus du potentiel d'ionisation (IP) de l'eau.

Le réservoir (cf Figure 44) placé dans un four en acier inoxydable, est chauffé à température contrôlée. Cela permet de créer un gradient de température entre les parties hautes et basses du four (Le haut du four (buse) étant en moyenne 10° C plus chaud que le bas (réservoir)) afin de ne pas boucher la buse.

Ensuite, le gaz porteur (en général 0.5 bar d'hélium dans notre cas) passe dans la partie supérieure du four, où il capte toute la vapeur produite et la transporte vers la buse de diamètre 70  $\mu\text{m}$ . Le mélange (gaz porteur + échantillon gazeux) traverse un filtre poreux (15  $\mu\text{m}$ ), incorporé au sommet du four pour bloquer d'éventuelles poussières. On obtient ainsi une détente adiabatique doublement écorcée par deux skimmers de tailles 1 mm et 2 mm pour former le faisceau moléculaire et détendu à travers la buse. L'ensemble (four + buse) est connecté à une canne mobile dans les directions XYZ. On note que la température du four est déterminée comme un compromis entre une pression de vapeur

raisonnable et une possible décomposition/polymérisation thermique.



**Figure 44:** (Gauche) : Photo du four installé dans la chambre de jet, (Droite) : Image d'ion en mode « time focusing » et projection en x et en y du jet moléculaire (d'azote le cas de la figure) après l'alignement.

Pour déposer l'échantillon (solide dans notre cas) à l'intérieur du four, différentes techniques ont été proposées. Chacune d'entre elles a été testée sur la proline, afin d'optimiser les conditions du chauffage en évitant le contact avec le réservoir en métal (inox), pour limiter toute dégradation ou /et polymérisation de la molécule étudiée, le point faible de la méthode RH pour les acides aminés (les dérivés de binaphtyle ne posent pas de problèmes et sont déposés directement dans le réservoir en métal).

- Technique 1 : 4 g de la molécule étudiée (en poudre) ont été déposés sur une couche de laine de verre pour éviter la décomposition / polymérisation thermique induite par le contact de la molécule thermolabile sur le réservoir chaud en métal du four. Le signal était très faible et la molécule était dégradée et polymérisée. Après avoir mis à l'air la chambre, nous avons remarqué une sorte de croute brune, la molécule s'est polymérisée.

- Technique 2 : Seulement 1 g de la molécule étudiée a été déposé sur deux couches minces de laine de verre en sandwich. Cette méthode a donné les meilleurs résultats (signal relativement élevé, peu de décomposition).

- Technique 3 : nous avons imbibé de la laine de verre dans une solution aqueuse de concentration 60 g/L de la molécule étudiée, et avons séché cette dernière pendant 24

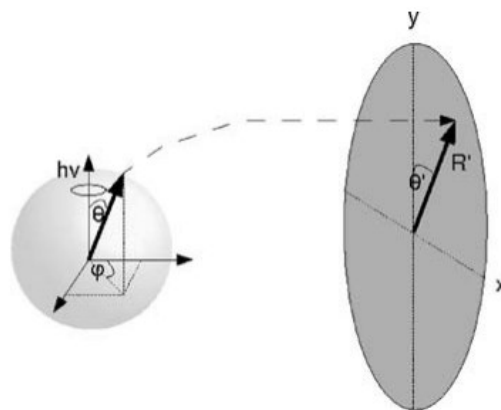


heures dans un four externe à une température de 60 ° C. La laine de verre revêtue de la molécule étudiée, a été déposée ensuite sur un tampon de fibre de verre pour éviter le contact direct avec le métal. Le signal était inférieur à celui de la technique 2 et nous n'avons pas obtenu des résultats optimaux (i.e. une certaine quantité de produits de décomposition). Nous avons donc appliqué la technique n°2 de dépôt dans le réservoir pour ce qui concerne la proline (cf Chapitre 3).

Pour les deux méthodes de vaporisation et lorsque des expériences PECD sont effectuées, des images électroniques sélectionnées en masse sont enregistrées en alternant les hélicités gauche et droite de la CPL, avec un basculement d'hélicité typique toutes les ~10-15 min. Après normalisation sur le nombre total d'électrons, les différences d'image sont inversées avec l'algorithme pBasex, comme on le verra plus loin.

## 2.4 Analyse des données

La distribution tridimensionnelle originale de la vitesse des électrons en 3D est projetée sur un (PSD) à 2D permettant une mesure multiplexe et simultanée des distributions radiales et angulaires (cf Figure 45).



**Figure 45:** Système de coordonnées montrant une distribution de particules initiale isotrope. La convention de coordonnées du détecteur est indiquée à droite de la figure d'après<sup>143</sup>.

La reconstruction d'une image cartographique de vitesse pour obtenir le spectre d'énergie et les paramètres d'anisotropie angulaire n'est définie de manière unique que si certaines hypothèses, par exemple celle d'une symétrie cylindrique avec un axe de

révolution parallèle au PSD sont respectées. Cette reconstruction permet d'obtenir le spectre d'énergie et les paramètres angulaires. De nombreuses méthodes ont été proposées, souvent basées sur la transformation d'Abel inverse<sup>144</sup>. Cependant, ces méthodes ne traitent pas toutes correctement les images bruyantes.

Dans cette thèse on utilisera une méthode dérivée de la méthode appelée Basex développée par Dribinski et al.<sup>144</sup>, qui reconstruit la sphère originale de Newton des particules chargées (coupe 2D de l'image de photoélectrons) en résolvant analytiquement l'intégrale d'Abel inverse en coordonnées cartésiennes<sup>145</sup>. Cette méthode a été raffinée plus tard par Garcia et al.<sup>146</sup> qui ont proposé de développer la méthode Basex en coordonnées polaires, d'où le nom pBasex. Cette dernière a pour effet d'accumuler le bruit vers le centre de l'image et comme cette région centrale contient peu d'informations, elle a peu d'impact sur l'ensemble des données obtenus dans cette thèse (on le verra plus loin). Au contraire la méthode Basex produit une accumulation du bruit selon un axe Nord/Sud, celui des photons qui est justement celui selon lequel on cherche à observer les asymétries induites par le PECD. De plus les coordonnées polaires de pBasex sont les coordonnées naturelles de l'AR-PES, ce qui conduit de façon directe aux paramètres angulaires qui nous importent ici tels que  $b_1$ . Brièvement, le programme utilise des fonctions de base exprimées en coordonnées polaires, qui ont des transformées inverse d'Abel connues. Le problème se réduit alors à ajuster les fonctions de base aux intensités des pixels de l'image pour obtenir les distributions radiales (en énergie) et angulaires des particules.

#### 2.4.1 Modélisation de la température

L'analyse des données TPEPICO<sup>130</sup> en particulier les diagrammes de fragmentation, permet d'extraire les données thermochimiques  $\Delta H(0K)$  ainsi que la température interne du système étudié. En effet, le taux de fragmentation en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) peut être décrit à l'aide d'un modèle statistique simulant le diagramme de fragmentation. Dans ce contexte, on simplifie le problème, en supposant que tous les degrés de liberté sont thermalisés avant la fragmentation (lente). Ainsi, l'énergie stockée dans les modes rovibrationnels peut circuler librement pour être utilisée pour exciter un

mode particulier correspondant notamment à la liaison la plus faible qui va se rompre. Le modèle suppose également que le taux de fragmentation est proportionnel aux nombre d'états peuplés dans l'état de transition, par rapport à l'ion parent<sup>147 148</sup>. L'énergie thermique stockée et la vitesse de réaction affectent la dynamique et la forme du début du diagramme de fragmentation. L'énergie thermique induit un décollage en-dessous de l'énergie d'apparence à 0K car les molécules chaudes nécessitent moins d'énergie de photon pour se fragmenter. La probabilité normalisée qu'une molécule ait un excès d'énergie donnée  $P(E)$  à une température donnée est décrite dans le modèle comme la densité d'états rovibrationnels  $\rho(E)$  pondérée par la population de Boltzmann :

$$P(E) = \frac{\rho(E)e^{-E/kT}}{\int_0^{\infty} \rho(E)e^{-E/kT}}$$

La densité d'états est calculée par la méthode de comptage direct<sup>148</sup> à l'aide de l'algorithme Beyer-Swinehar<sup>149</sup>. A noter qu'on utilise les constantes de vibrations et de rotations obtenues par des calculs de chimie quantiques (MP2 et B3LYP). L'apparition précoce de la fragmentation se modélise alors comme suit :

$$\int_{AE-h}^{\infty} P(E, T)$$

On suppose dans cette thèse que la réaction de fragmentation est plus rapide que notre temps d'analyse (microseconde) et que seulement les effets thermiques sont à prendre en compte (pas de « kinetic shifts »). Nous appliquerons cette méthode de détermination de la température interne sur la proline, produites dans différentes conditions (cf chapitre 3).

#### 2.4.2 Spectre de photoélectrons (PES) et dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD)

Afin d'extraire les données de distribution angulaire à partir de l'image du photoélectron, on reconstruit l'image 2D du photoélectron en image 3D. Pour ce faire, nous écrivons la distribution tridimensionnelle de photoélectrons selon les notations adoptées par Nahon et al.<sup>83</sup> comme suit:

$$I(R, \theta) = n(R)I(\theta)$$

Où  $n(R)$  est la densité radiale d'électrons, et  $I(\theta)$  est la distribution angulaire<sup>143</sup>.

Les images de photoélectrons d'un énantiomère donné sont enregistrées, à une énergie de photon déterminée (eV). On alterne l'hélicité de la lumière (CPL), ce qui peut être effectué rapidement et de manière fiable grâce à l'onduleur. On réalise des acquisitions, où chacune des images est accumulée pendant ~ 10-15 min, puis on bascule l'hélicité (pour s'affranchir des dérives lentes) et le processus se répète pendant quelques heures (3 à 10 heures en pratique), jusqu'à l'obtention d'une statistique satisfaisante. Enfin, toutes les images de même hélicité après normalisation aux nombres de coups seront additionnées pour aboutir à deux images, l'une en RCP et l'autre en LCP.

L'étape cruciale, lors du traitement préliminaire des images de photoélectrons, est la localisation du centre, car une erreur de définition peut produire une asymétrie parasite ce qui affecte les données de PECD. Une fois le centre déterminé, chaque image 2D pourrait directement être inversée puis soustraite pour donner  $b_1$  (et additionner pour donner  $b_0$  (PES)) et  $b_2$ . Cependant, il est beaucoup plus fiable d'inverser l'image de la différence (LCP-RCP), ce qui permet de s'affranchir des effets parasites liée à l'inhomogénéité du gain du détecteur, pour accéder directement au PECD.

La différence du signal en 3D peut être exprimé par :

$$D(R, \theta) = i_L(R, \theta) - i_R(R, \theta) = n_L(R)I_L(R, \theta) - n_R(R)I_R(R, \theta) \alpha 2 b_1(R) \cos(\theta)$$

Où, les indices (L, R) indiquent les polarisations circulaires gauche et droite respectivement (cf Figure 45).

Les fonctions de base inverses de pBasex s'écrivent simplement comme suit :

$$f_k(R, \theta) = h_k(R) \cos(\theta)$$

La différence s'écrit :

$$D(R, \theta) = \sum_k c_k f_k(R, \theta) = \sum_k c_k h_k(R) \cos(\theta)$$

Où  $h_k(R)$  est une fonction Gaussienne centrée sur R.

Les fonctions de bases directes sont les projections 2D des données par la transformée d'Abel, elles sont données par :

$$g_k(R, \theta) = 2 \int_{|x|}^{\infty} \frac{r f_k(R, \theta)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr$$

Où  $r = R \sin \theta$  et  $x = R' \sin \theta'$ .

On peut écrire maintenant la différence en 2D comme suit :

$$D'(R', \theta') = i'_L(R', \theta') - i'_R(R', \theta') = \sum_k c_k g_k(R') \cos(\theta')$$

Où  $i'_L(R', \theta')$  et  $i'_R(R', \theta')$  sont respectivement les intensités de photoélectrons enregistrés par en polarisations circulaires gauche (LCP) et droite (RCP).

Une fois les coefficients  $c_k$  extraits par le « fit » tiré de l'équation précédente, le spectre de photoélectrons peut être déterminé séparément, à partir de l'image totale (RCP + LCP) en réalisant un « fit » de la fonction d'Abel radiale de la forme :

$$g'_k(R') = 2 \int_{|x|}^{\infty} \frac{r f_k(R)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr$$

Où  $f_k(R)$  est une fonction gaussienne centrée sur R.

On note que l'axe de quantification de la photoionisation (axe de propagation de la lumière pour une CPL et  $\vec{E}$  pour LPL) doit être dans le plan du PSD afin de pouvoir réaliser

les inversions des images par la transformée d'Abel inverse.

### 2.4.3 Le PECD-PICO

La technique de coïncidence électrons/ions couplée aux mesures de PECD est nommée PECD-PICO. Elle permet d'associer une valeur de PECD à une masse donnée dans le TOF. Cette dernière offre beaucoup d'avantages tels que :

-S'affranchir des impuretés, des produits de décomposition thermique et du fond résiduel dû à la contribution de la photoionisation au 2<sup>nd</sup> ordre du gaz porteur, de l'eau (très présente dans la méthode TD)...etc. Cet avantage est crucial quand l'espèce d'intérêt est associée à un faible signal (exp Pro en RH) du fait de sa faible tension en vapeur ou quand on est en présence de nombreuses espèces dans un mélange (cas des huiles essentielles par exemple).

-Filtrer le PECD spécifique pour une orbitale donnée, si cette dernière se manifeste par une fragmentation particulière (cela dépend du diagramme de fragmentation).

On verra plus loin l'avantage du filtrage en ROI (cf chapitre 3, Pro avec RH).

### 2.4.4 Spectre de photoélectrons de seuil (TPES) et spectre de coïncidence photoélectron/photoion (TPEPICO)

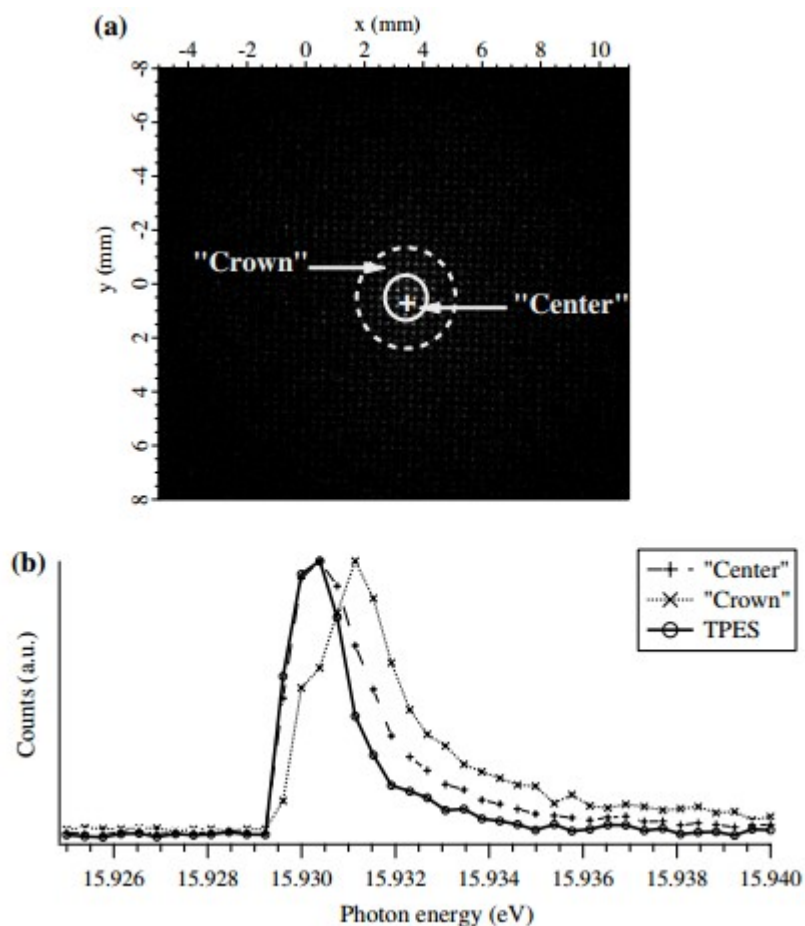
La spectroscopie de photoélectron conventionnelle (PES) réalisée à énergie de photon fixe détectant des électrons d'énergie cinétique variable, possède des limitations en termes de résolution. Dans notre cas, DELICIOUS 3 (VMI) donne des résolutions ultimes de l'ordre ~ 3-5 % sur le bord de l'image ce qui donne des résolutions de l'ordre de 30 à 500 meV pour les KE de 1 à 10 eV.

Dans le mode TPES, on sélectionne uniquement des électrons ayant une énergie cinétique proche de zéro, et la spectroscopie de l'ion s'obtient en balayant  $h\nu$ . On obtient ainsi comme on le verra plus loin, des résolutions de quelques dizaines de meV (voir quelques meV), avec en général une durée d'acquisition (par scan) ~ 10 fois plus large

qu'en VMI-PES à  $h\nu$  fixe.

Afin de sélectionner les électrons de seuil focalisés au centre du PSD du VMI, en raison des caractéristiques électrostatiques de ce dernier, une nouvelle approche expérimentale a été introduite par Sztaray en 2003<sup>129</sup>, visant à séparer les électrons lents des électrons chauds, i.e. diviser l'image totale de photoélectron enregistrée en deux régions circulaires concentriques. Ceci a été possible en introduisant deux anodes dans le détecteur utilisé. Cette technique a été améliorée par Garcia et al.<sup>131</sup>, en remplaçant les anodes discrètes par un détecteur sensible en position (PSD) permettant de jouer sur la taille des régions centrales et annulaires de l'image du photoélectron (cf Figure 46 (a)). Ainsi, la position et la surface de ces régions circulaires peuvent être choisies a posteriori, ce qui permet de profiter au mieux des capacités d'imagerie du VMI. La couronne extérieure fournit la contribution des électrons chauds au signal. Donc, si on suppose une contribution constante des électrons chauds à la couronne extérieure et au centre, le TPES sera obtenue par une simple soustraction/renormalisation par la surface des deux régions.

Un exemple illustrant la méthode décrite précédemment pour sélectionner des électrons à partir de l'image totale de photoélectron est illustré sur la figure 46, où un TPES de l'argon (Ar) a été enregistré dans la plage d'énergie de 15.925 à 15.94 eV sur DESIRS en mode multi-paquet avec un « repeller » de 25 V.



**Figure 46:** (a) Les régions « centre » et « couronne » sont délimitées par les traits pleins et en pointillés respectivement. (b) Les PES correspondants aux photoélectrons situés au centre et dans la couronne. (c) Le TPES obtenu après soustraction de la couronne du centre et normalisation. Le pic du TPES après soustraction et normalisation est plus résolu en énergie d'électron ( $\sim 1$  meV), d'après<sup>131</sup>.

La méthode TPEPICO consiste à réaliser des coïncidences  $e^-/ion$  avec des électrons de seuil pour sélectionner l'énergie interne de l'ion. On varie l'énergie de photon tout en fixant l'énergie cinétique de l'électron à  $\sim$ zéro. Ceci permet d'étudier les voies de fragmentation du cation (sélectionnée en état) en fonction de l'énergie interne (notamment vibrationnelles) de l'ion<sup>130</sup>. Par suite, on en déduit des diagrammes de fragmentation en calculant le rapport entre le TPEPICO d'une masse donnée (parent ou fragment) sur la somme des TPEPICOs de toutes les masses.



## B - Méthodes théoriques

### 1 Optimisation de la géométrie et d'énergie d'ionisation

#### 1.1 Méthode de Hartree Fock

L'équation de Schrödinger électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrit de la façon suivante :

$$H_e(e, R)\psi_e(r, R) = E_e(R)\psi_e(r, R)$$

Où  $r$  et  $R$  sont les coordonnées électroniques et nucléaires respectivement.

$H_e$  dépend aussi des coordonnées nucléaires (contient un terme d'attraction coulombienne entre  $e^-$  /noyau).

Pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique par la méthode de Hartree-Fock, il faut exprimer l'hamiltonien électronique sous forme d'un déterminant de Slater. Ce dernier contient des fonctions monoélectroniques  $\phi_i$ , qui représentent les spin-orbitales. Dans un système à  $n$  électrons, il s'écrit :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

L'énergie électronique s'écrit :

$$E_e = \frac{\langle \psi_e | H | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle}$$

L'hamiltonien électronique  $H_e$  s'écrit ainsi :

$$H_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n g(i, j)$$

Où  $h(i)$  et  $g(i, j)$  sont respectivement les opérateurs monoélectroniques et bi-

électroniques.

Ainsi l'énergie de Hartree-Fock totale du système s'écrit :

$$E_e = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n J_{ij} - K_{ij}$$

Où  $J_{ij}$  est l'intégrale coulombienne de répulsion entre deux électrons, tandis que  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange bi-électronique provenant de la procédure d'anti-symétrisation de la fonction d'onde.

## 1.2 La méthode perturbative de Moller Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette méthode utilise la méthode de Hartree-Fock, et y ajoute le terme de corrélation électronique de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Ainsi, l'hamiltonien non perturbé s'écrit sous forme de somme des opérateurs de Fock ( $F_i$ ), et la fonction d'onde Hartree-Fock  $\phi_0$  est la fonction propre de  $H_0$ , on a donc :

$$H_0 = \sum_{i=1}^n F_i$$

$$\text{Où } F_i = h_i + \sum_{j=1}^n J_j - K_j$$

L'opérateur de perturbation s'écrit donc :

$$H' = H_e - H_0$$

L'énergie à l'ordre 0 s'écrit alors :

$$E_0 = \langle \phi_0 | H_0 | \phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i$$

L'énergie de premier ordre s'écrit :

$$E_1 = \langle \phi_0 | H' | \phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij})$$

On note alors  $E(HF) = E_0 + E_1$ , et il apparaît que l'opérateur Hartree-Fock compte la répulsion électron-électron deux fois. Ceci est visible dans l'expression de l'énergie et dans les termes constituants J et K. On prend en compte le terme de correction d'ordre 1 pour retrouver l'énergie de Hartree-Fock. Le terme de correction d'ordre 2 représente la contribution à la corrélation électronique, il intervient uniquement dans les déterminants correspondants à des états doublement excités. L'énergie d'ordre 2,  $E_2$  s'écrit alors :

$$E_2 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{b>a}^{\text{virt}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \frac{\langle \phi_0 | H' | \phi_{ab}^{ij} \rangle \langle \phi_{ab}^{ij} | H' | \phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ab}^{ij}}$$

Où i, j et a, b sont les spin-orbitales occupées et virtuelles respectivement.

La différence en énergie totale entre deux orbitales moléculaires est celle entre les déterminants de Slater correspondants.

L'énergie totale dans la théorie MP2 est la somme de celle de Hartree-Fock et de l'énergie de corrélation électronique  $E_2$ . Elle est donnée par :

$$E_{MP2} = E(HF) + E_2$$

La Méthode MP2 est une méthode simple et économique en temps, elle prend en compte les corrélations électroniques. Elle est souvent utilisée pour la détermination des géométries de conformères sur des molécules assez grande (de l'ordre de dizaine d'atomes).

### 1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et méthode B3LYP

La DFT décrit l'énergie d'un système d'électrons par sa densité électronique  $\rho(r)$ , considérant que cette dernière suffit pour obtenir les propriétés d'un système électronique

dans son état fondamental<sup>150</sup>. Le nombre d'électrons est alors calculé ainsi :

$$n = \int \rho(r)$$

Où  $r$  est la coordonnée de l'électron, et  $\rho$  est la densité électronique qui s'écrit aussi :

$$\rho(r) = \int |\psi(r)|^2 dr$$

Où  $\psi(r)$  est la fonction d'onde électronique, solution de l'équation de Schrödinger électronique qui s'écrit alors :

$$H\psi(r) = [T + V_{ne} + V_{ee}]\psi(r) = E\psi(r)$$

Où  $T$  est l'énergie cinétique,  $V_{ne}$  est le potentiel d'interaction électron-noyau et  $V_{ee}$  est le potentiel d'interaction électron-électron.

L'énergie électronique s'écrit sous la forme d'une fonctionnelle de la densité et se décompose en 3 termes :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (*)$$

Où  $T[\rho]$ ,  $E_{ne}[\rho]$ ,  $E_{ee}[\rho]$  sont les énergies électroniques, d'interaction électron-noyau et d'interaction électron-électron respectivement.

On réécrit l'équation de Schrödinger pour un système à  $n$  électrons indépendants pour retrouver l'équation de Kohn-Sham qui décrit un tel système :

$$\left[ \frac{p^2}{2} + V_s(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

Où  $V_s(r)$  représente le champ moyen, créé par le gaz d'électrons, subi par tous les électrons du système. L'énergie d'un tel système s'écrit alors :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + E_{sne}[\rho]$$

Où  $T_s[\rho]$ ,  $E_{sne}[\rho]$ ,  $E_s[\rho]$  sont respectivement l'énergie cinétique, l'énergie d'interaction électron-noyau et l'énergie totale du système.

On revient à l'expression de l'énergie électroniques du système en termes de fonctionnelle (Eq (\*)).

Pour faire apparaitre la corrélation électronique, on réécrit l'énergie électronique en fonction de  $T_s[\rho]$  et  $J[\rho]$  :

$$E[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho]$$

Donc :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Où  $E_{xc}[\rho]$  est le terme de corrélation électronique, et s'écrit ainsi :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Le premier terme (entre parenthèse) représente la différence entre l'énergie cinétique d'un système d'électrons corrélés et d'un autre sans corrélation, c'est l'énergie de corrélation cinétique. La deuxième parenthèse contient l'énergie de corrélation électron-électron et un terme d'échange.

Le potentiel de corrélation et d'échange est exprimé ainsi :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(\mathbf{r})}$$

L'équation de Kohn-Sham à résoudre, s'écrit alors :

$$\left[ \frac{p^2}{2} + V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

D'où l'hamiltonien de Kohn-Sham  $h_{ks}$ , définit par :

$$h_{ks} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

La théorie (DFT) rencontre une difficulté à décrire le terme de corrélation  $V_{xc}(r)$ , par une fonctionnelle adéquate. Pour cette raison, plusieurs approximations ont été proposées.

On peut citer : l'approximation de la densité locale (LDA) où on traite la densité localement à partir d'un gaz d'électrons uniforme. Aussi, l'approximation de gradient généralisé (GGA), qui est une méthode améliorée de la (LDA), qui considère un gaz non uniforme tel que les énergies de corrélation et d'échange soient des fonctionnelles de la densité dépendant aussi de ses dérivés. Citons aussi l'approximation hybride, qui améliore la GGA, en combinant la corrélation d'échange avec un pourcentage de l'échange décrit par la théorie de Hartree-Fock.

Dans cette thèse, la détermination de la géométrie des conformères des molécules chirales a été réalisée en utilisant la fonctionnelle B3LYP. C'est une fonctionnelle hybride qui combine linéairement, des fonctionnelles d'échange avec des fonctionnelles de corrélation GGA, et d'échange Hartree-Fock. Elle est décrite de la manière suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

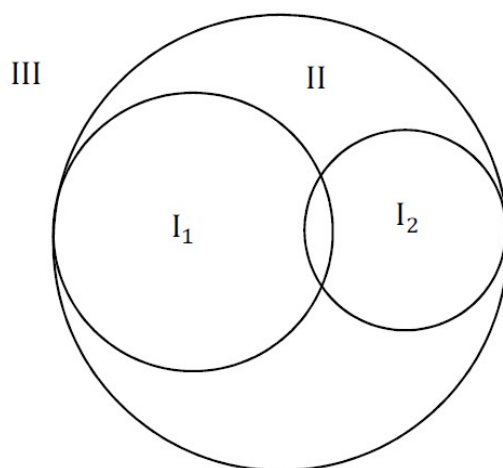
Où  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$ ,  $a_c = 0.81$ , sont les coefficients optimisés en fonction des données expérimentales d'un système servant de test.

## 2 Méthode de calcul Continuum Multiple Scattering X $\alpha$ (CMS-X $\alpha$ )

A noter que les calculs numériques ont été réalisés pendant mes deux séjours de deux semaines à l'université de Nottingham avec l'aide d'Ivan Powis, afin de rationaliser et interpréter nos résultats expérimentaux. Nous avons réalisé des calculs théoriques,

permettant de déterminer les observables de la photoionisation (PI) de molécules chirales, qui caractérisent le continuum électronique : section efficace partielles de PI (PES) et bien sûr les paramètres angulaires au premier rang desquels  $b_1$ . Le programme utilisé, implémenté par Ivan Powis à l'université de Nottingham, permet notamment de déterminer le PECD des molécules chirales étudiées, en se basant sur la méthode de CMS- $X\alpha$ , décrite ci-dessous et ailleurs<sup>151 152</sup>. La méthode de diffusion multiple (MS- $X\alpha$ ) a été conçue pour le calcul des sections efficaces de diffusion nucléaire et pour la détermination de la structure électronique des solides. Elle a été appliquée aux systèmes moléculaires par Johnson et al.<sup>153</sup> pour calculer les valeurs propres des états liés, et n'a pas cessé de se développer en la combinant plus tard par Dill et al.<sup>152</sup> à la théorie de la diffusion d'électrons pour calculer la fonction d'onde électronique du continuum pour les systèmes moléculaires. Le calcul de la fonction d'onde électronique du continuum dans le potentiel moléculaire non central est l'aspect le plus difficile du calcul des observables de photoionisation tels que les paramètres de section efficace et d'anisotropie et d'asymétrie dichroïque  $b_1$ .

Ce problème a été résolu. La première étape consiste à concevoir une méthode de modélisation du potentiel moléculaire. Le modèle choisi pour la méthode CMS- $X\alpha$  est l'approximation « muffin tin », où la molécule est divisée en régions sphériques centrées sur chacun des atomes de la molécule et enfermées dans une autre région sphérique plus grande centrée sur l'origine et tangente aux sphères atomiques lointaines (cf Figure 47).



**Figure 47:** division du potentiel moléculaire dans le cas d'une molécule diatomique.

Le potentiel moléculaire est divisé en 3 régions sphériques dans le cas de la figure 47. La première région contient les sphères atomiques et le potentiel de symétrie sphérique associés. Ce potentiel est approximé par la somme des potentiels de chacun des atomes contenus dans les régions sphériques correspondantes, et la contribution de tous les autres atomes de la molécule dans cette région. La seconde région, est située à l'intérieur de la sphère externe, et entre les sphères atomiques. Dans cette dernière, le potentiel est considéré constant. La troisième région est située à l'extérieur de la sphère externe, elle contient la molécule et le potentiel associé, qui sont considérés à symétrie sphérique. Le potentiel dans cette région est corrigé par la procédure de Latter, donnant une forme colombienne correcte à longue portée. Le potentiel de départ pour la méthode de calcul est la somme des potentiels des 3 régions. On peut ainsi déterminer les fonctions d'ondes associées. La fonction d'onde de la molécule est divisée en partie angulaire exprimée à l'aide des harmoniques sphériques tronquées sur chaque région atomique, et partie radiale obtenue après résolution de l'équation de Schrödinger radiale. L'optimisation de la géométrie des conformères est réalisée via des calculs MP2 et /ou B3LYP. En fixant d'abord la base adéquate à la symétrie de la molécule, on choisit une bonne valeur de  $l_{\max}$  ( $l_{\max}$  de troncation) qui est un paramètre spécifique aux harmoniques sphériques (partie angulaire de l'onde). Par la suite, on effectue plusieurs essais de calcul du potentiel moléculaire en augmentant  $l_{\max}$ . Pour chaque valeur de  $l_{\max}$ , les paramètres de distribution angulaires de photoélectrons sont calculés jusqu'à ce qu'ils convergent vers une valeur constante. A ce moment-là, le nombre d'harmoniques sphériques est considéré suffisant.

L'étape suivante, consiste à appliquer l'approximation de « Muffin tin » qu'il faut aussi faire converger, pour générer le potentiel de départ, c'est la procédure IPOT. La procédure de Norman<sup>154 155</sup> détermine la taille des sphères atomiques, en déterminant le rayon, de sorte que 95% de la densité de charge se trouve à l'intérieur de la sphère. Cette valeur est ensuite réduite d'un facteur permettant de modifier l'attractivité du potentiel et de prendre en compte les modifications dans la densité de charge dû au changement de l'environnement chimique, égal  $\sim 0.88$ , par défaut. Ce facteur affecte l'énergie cinétique des photoélectrons. Nous avons calculé les énergies des orbitales moléculaires



correspondants au potentiel de départ. La matrice de diffusion obtenue est utilisée, elle-même comme un potentiel de départ, lors de la nouvelle itération. Le processus s'arrête quand le système atteint le critère de convergence (la différence d'énergie est < un plafond donné). Après avoir fait converger le potentiel, on apporte la forme Coulombienne à grand  $r$  au potentiel par la procédure de « Latter ». L'énergie des orbitales est recalculée en prenant en compte ce potentiel ce qui donne les fonctions d'onde du continuum. Les paramètres de photoionisation sont alors obtenus en calculant les éléments de la matrice dipolaire présentée au chapitre 1, ce qui donne pour une molécule chirale donnée les sections efficaces partielles d'ionisation ( $b_0$ ) et les termes angulaires  $b_1$  (pour un énantiomère donné) et  $b_2$ .

---

## Chapitre 3 - Dynamique VUV et PECD de l'acide aminé Proline

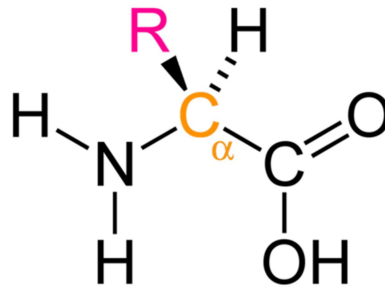
---

En biochimie, les protéines (et les peptides) jouent un rôle crucial dans la structure, le métabolisme cellulaire et la physiologie des cellules de tous les êtres vivants. Ces macromolécules ont pour briques élémentaires les acides aminés<sup>156</sup>.

Cette thèse s'inscrit dans une approche dite « bottom-up » de la complexité biomoléculaire, et c'est dans ce contexte que l'étude des acides aminés en phase gazeuse, devient pertinente. En effet, les interactions intermoléculaires et celles avec un solvant ou substrat seront négligées. Par conséquent, on ne tiendra compte que des interactions intramoléculaires, telles que les liaisons non covalentes responsables des conformations.

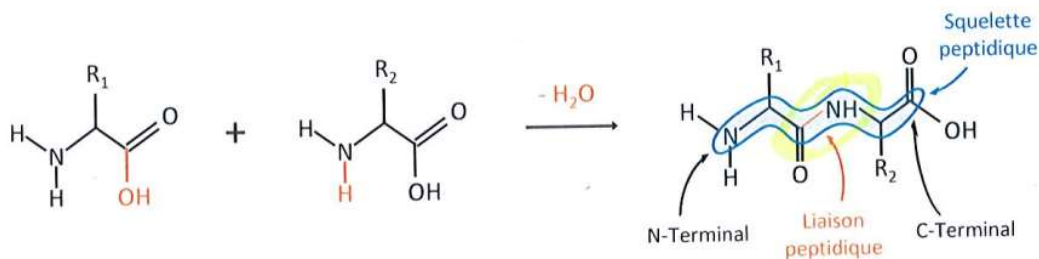
Les protéines de tous les êtres vivants sont constituées d'acides aminés protéinogènes, qui, à une exception près (la glycine), sont chiraux. Il existe 21 acides aminés protéiques, qui sont produits par une machinerie cellulaire encodée dans le code génétique de tout organisme. La séquence d'acides aminés dans une protéine est déterminée par la séquence de nucléotides dans le gène correspondant, selon les règles du code génétique (codon). Les acides aminés protéiques présentent tous une chiralité centrale sur le carbone  $\alpha$ , d'où leur nom « acides  $\alpha$ -aminés ». Ces derniers (sauf la proline), possèdent une structure générique du type suivant (cf Figure 48), où l'atome de carbone sur lequel est fixé le groupement amine – NH<sub>2</sub> et le groupement acide carboxylique – COOH est appelé par convention carbone  $\alpha$ , et il se présente comme le centre chiral. R est la chaîne latérale

identifiant l'acide  $\alpha$ -aminé. Les protéines sont des polymères constitués d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques.



**Figure 48:** Structure générale d'un acide  $\alpha$ -aminé.

On parle de polypeptides en dessous de quelques dizaines d'acides aminés (appelés aussi résidus dans ce contexte). Ils sont formés via une réaction dans laquelle le groupe carboxylique d'un acide aminé réagit avec le groupe amino d'un deuxième acide aminé pour éliminer l'eau (cf Figure 49). Les peptides individuels se distinguent par le nombre de résidus d'acides aminés qu'ils contiennent et par leurs chaînes latérales fonctionnelles respectives : c'est la structure primaire.

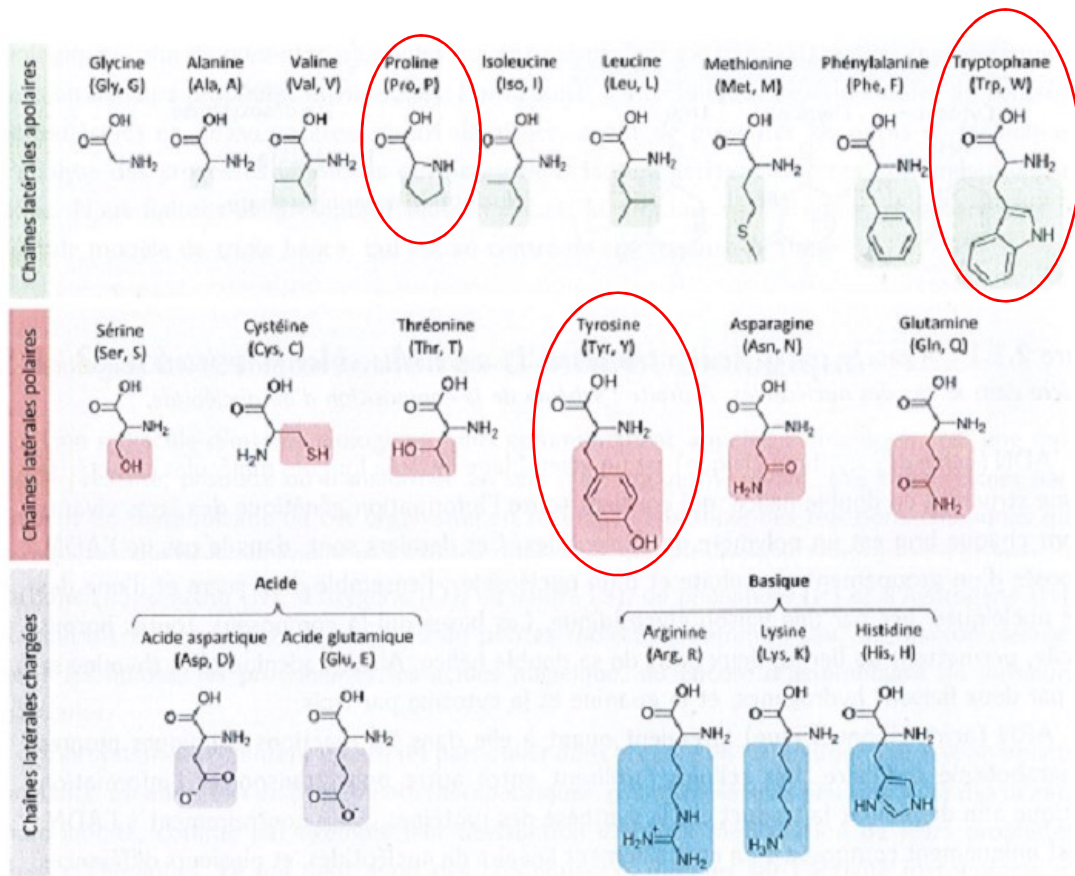


**Figure 49:** La formation de la liaison peptidique est montrée pour illustrer comment le groupe carboxyle d'un acide aminé de chaîne latérale  $R_1$  réagit avec le groupe amino d'un autre acide aminé de chaîne latérale  $R_2$ .

La capacité des protéines à fonctionner comme des machines moléculaires est étroitement liée à leur capacité à se replier spontanément pour former des structures moléculaires complexes dites d'ordre élevé (secondaire, tertiaire..). Donc, les propriétés chimiques et stériques uniques de chaque acide aminé formant la protéine, dépendent de sa chaîne latérale, et vont déterminer en grande partie la structure tridimensionnelle des protéines. Les caractéristiques structurales et les mécanismes de repliement des peptides et des protéines résultent d'un équilibre complexe et subtil de différentes interactions

fondamentales. Leur architecture est soutenue par une combinaison d'interactions non covalentes inter et intramoléculaires au sein des chaînes polypeptidiques incluant les interactions hydrophobes, les liaisons hydrogènes, et les interactions électrostatiques. Les deux types de structures secondaires courantes formées par des séquences d'acides aminés sont l'hélice  $\alpha$  et les feuilletts  $\beta$ , qui sont maintenus par des liaisons hydrogène du type CO...HN. Ainsi, le comportement conformationnel des acides aminés est d'une importance cruciale pour comprendre le rôle dynamique de ces molécules dans la formation et la structure 3D des protéines et des polypeptides.

Classiquement, on regroupe les 20 acides aminés protéiques principaux par famille. Plusieurs types de classement sont possibles puisque certains acides aminés peuvent entrer dans plusieurs catégories. Ils peuvent être répertoriés, par exemple, selon la nature de leurs chaînes latérales en trois catégories : chaîne latérale polaire, apolaire et chargée (cf Figure 50). Plusieurs acides aminés (alanine, isoleucine, leucine, méthionine, phénylalanine, proline, tryptophane et valine) sont entièrement non polaires. D'autres, comme la tyrosine, ont à la fois des composants polaires et non polaires.



**Figure 50:** Listes des 20 acides aminés protéinogènes principaux avec leurs différentes chaînes latérales (colorés). Entourés en rouge, on trouve les acides aminés étudiés dans cette thèse.

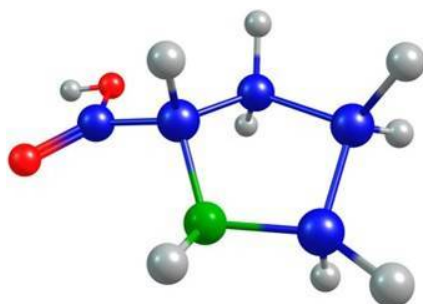
Dans le contexte de l'analyse des structures des protéines<sup>157</sup> et la photochimie asymétrique<sup>158 27</sup>, le (CD) en absorption dans l'UV/VUV de plusieurs acides aminés, a été étudié en solution<sup>159 160</sup> et sur les films minces<sup>31 161 162</sup>, mais très peu en phase gaz<sup>65</sup>, à cause du faible signal du CD (voir chap. 1).

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude complète de la photodynamique VUV et du PECD de la proline. De plus, un possible lien avec l'origine de l'homochiralité de la vie sera abordé.

## A - Proline : Etude expérimentale

La molécule de proline (Pro) est fortement impliquée dans la formation des protéines et leur altération. Les études récentes se sont beaucoup intéressées à la forme neutre de la proline d'un point de vue expérimental et théorique. Cet intérêt est, bien sûr, dû à sa nature unique parmi les acides aminés naturels, de par sa structure spécifique. En effet, Pro

est le seul acide  $\alpha$ -aminé protéinogène comportant une amine secondaire (N-H), et dans lequel le carbone  $\alpha$  et l'atome d'azote sont liés pour former un cycle pyrrolidine (cf Figure 51).



**Figure 51:** Structure de la proline. Rouge pour l'oxygène, vert pour l'azote, bleu pour le carbone et gris pour l'hydrogène.

Lorsque la proline fait partie d'une chaîne peptidique, l'atome d'hydrogène engagé dans cette liaison (N-H) est éliminé, et Pro n'a que des possibilités limitées de former des liaisons hydrogène qui stabilisent les structures en hélices  $\alpha$  et en feuillet  $\beta$  des peptides et des protéines. Par conséquent, la Pro se montre « séparateur » de ces unités structurales, ce qui la rend importante pour les structures secondaires des protéines et des peptides<sup>163</sup>.

La Pro représente aussi un constituant majeur du collagène, la protéine la plus abondante du corps humain. Elle est également importante pour maintenir la peau jeune, réparer les muscles, les tissus conjonctifs, le cartilage et les lésions cutanées. D'où l'intérêt pour l'étude des biopolymères riches en proline. En effet, la spectrométrie de masse des peptides, a montré que le noyau pyrrolidine de Pro contraint le squelette du peptide à cause de sa nature cyclique<sup>164</sup>. Une fragmentation spécifique a été observée, qui se produit généralement du côté du N-terminal de la proline contenant le cycle pyrrolidine. Par suite, beaucoup d'efforts ont été faits, pour essayer de comprendre l'effet de la proline sur la fragmentation des peptides riches en Pro<sup>165</sup>.

Les molécules d'acides aminés présentent un riche paysage conformationnel tant en phase liquide qu'en phase gaz<sup>166 167 168 169</sup>, lié notamment à la flexibilité de rotation des groupements COOH et NH<sub>2</sub>. A notre connaissance aucun CD en phase gaz, ni en phase condensée, n'a été rapporté pour la proline, ce qui fait de nos expériences de PECD les

premières expériences chiroptiques sur cet acide aminé. Par contre, sa structure électronique et sa géométrie ont été étudiées à plusieurs reprises, par des méthodes expérimentales telles que la spectroscopie IR<sup>170</sup> et par des calculs théoriques (mécanique moléculaire) et ab-initio<sup>171 172</sup>. De plus, la photoabsorption et la photoionisation de la proline dans le VUV<sup>173</sup> et dans les X-mous<sup>174 175</sup> a été étudiée en phase gaz. Ces études fournissent un moyen de comprendre la photostabilité, ainsi que les voies conduisant aux produits de photofragmentation après une excitation ou une ionisation sous vide. Elles sont ainsi pertinentes pour l'analyse des biopolymères riche en proline<sup>164 176</sup>, et donnent des informations cruciales sur le repliement des hélices  $\alpha$ <sup>177</sup>.

Dans ce contexte, nous avons procédé à la caractérisation du paysage conformationnel de la proline en phase gaz. A priori, deux paires de conformères ont été distinguées<sup>178 172 179</sup>, qui diffèrent par leurs liaisons hydrogène intramoléculaires. Elles se manifestent dans les PES correspondant à l'ionisation de l'orbitale HOMO par deux bandes bien distinctes (voir plus loin). Les conformères de Pro peuvent être décrits principalement par deux éléments structurels : La déformation du cycle pyrrolidine (« ring puckering ») et l'orientation du groupe carboxylique (COOH). Ces deux éléments structurels peuvent être combinés pour obtenir les 4 conformères de plus basse énergie.

L'étude des acides aminés chiraux, tel que la proline, revêt aussi un intérêt en astrochimie, pour l'origine du vivant. Dans le cadre d'une origine extra-terrestre des briques élémentaires du vivant, le PECD peut être envisagé comme responsable de la prédominance d'un énantiomère d'acide aminé dans une direction donnée de l'espace, potentiellement en lien avec l'origine de l'homochiralité de la vie.

Les 20 acides aminés du code génétique standard comprennent deux catégories différentes : Les acides aminés « précoces » qui étaient probablement disponibles à l'origine de la vie grâce à des synthèses prébiotiques et les acides aminés « tardifs » qui sont plutôt des produits de la biologie elle-même<sup>180</sup>. La Pro fait partie des acides aminés précoces. D'où la pertinence de son étude en terme d'astrochimie, puisqu'elle fait partie des cinq premiers acides aminés à avoir été recrutés dans le code génétique<sup>181</sup> et a

également été détectée dans la météorite de Murchison en grande quantité et avec un excès de l'énantiomère L<sup>182</sup>.

Nous présentons ici une étude complète de la proline en phase gaz, en tant que système d'intérêt biologique. La photodynamique VUV et l'asymétrie chirale (PECD) suite à la photoionisation en couche de valence seront étudiées. Le lien entre structure électronique et voies de fragmentation seront présentés. De plus, une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques du PECD sera établie en tenant compte des distributions conformationnelles. Finalement, le contexte astrochimique sera aussi abordé.

## **1 Mise en phase gaz de la Proline et caractérisation par spectrométrie de masse**

Les études expérimentales sur la proline en phase gazeuse sont difficiles du fait de son point de fusion élevé ( $T_{\text{fus}} = 228^{\circ}\text{C}$ ) et la faible pression de vapeur associée, qui, combinés à une faible stabilité thermique, conduisent cette molécule à se décomposer avant de fondre. La vaporisation de cette molécule fragile qui se présente sous la forme d'une poudre, était un défi pour nous. D'où le besoin d'utiliser deux techniques complémentaires, qui ont été mises en œuvre, lors de nos expériences de PECD (voir chapitre 2) : la méthode du chauffage résistif dite méthode « RH », dans un four couplé à une expansion adiabatique, et la méthode de thermodésorption d'aérosol dite de « TD ». Une comparaison entre les deux méthodes sera effectuée, soulignant les avantages et les inconvénients de chacune.

Notons que les expériences de PECD ont été effectuées pour les deux énantiomères L et D (fournisseur sigma-Aldrich énantio-pureté  $\geq 99\%$ ) avec les deux méthodes de vaporisation. Le TD a été utilisé à deux températures différentes, tandis que la température (mesurée) du four (RH) a été fixée à  $195^{\circ}\text{C}$  (partie basse).

### **1.1 Méthode du TD**

La technique de thermodésorption propose une alternative douce et propre évitant la décomposition thermique tout en offrant une faible consommation de l'échantillon de



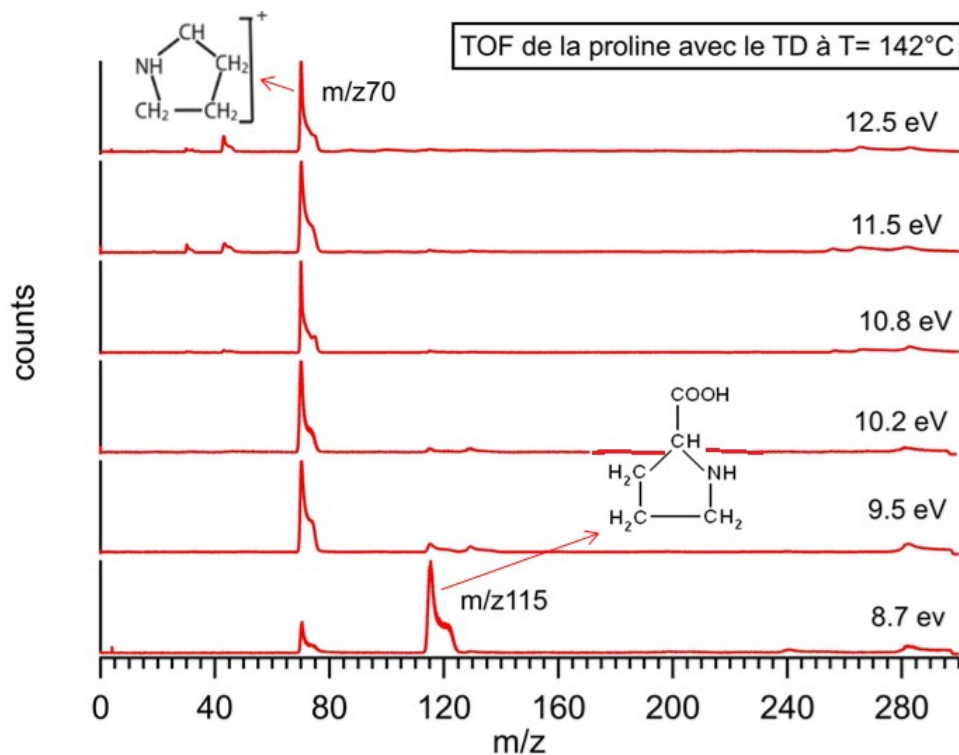
l'ordre de d'une dizaine de mg/heure pour la Pro. Un atomiseur a été utilisé pour nébuliser une solution de concentration 1 g/L de proline (L ou D) dans l'eau, suivi d'un sécheur par diffusion composé de gel de silice pour éliminer l'eau. La pression du gaz porteur (l'hélium) est maintenue à 2 bar. Le faisceau de nanoparticules correspondant est ensuite guidé et concentré dans la chambre d'ionisation SAPHIRS par la nouvelle lentille aérodynamique. Près du volume d'ionisation, les nanoparticules de Pro impactent le (TD) chauffé à deux températures différentes, afin de modifier la population de Boltzmann des conformères. Nous avons chauffé à 300 °C et 500 °C, ce qui correspond à 142 °C et 220 °C respectivement, à l'extrémité du TD, d'après notre courbe d'étalonnage (voir annexe).

Le contact des aérosols avec le TD chaud donne naissance à une plume de Pro neutres et intactes en phase gazeuse par vaporisation-flash, qui est ensuite ionisé par le rayonnement synchrotron (RS) dans le volume d'interaction du spectromètre DELICIOUS 3.

En pratique, l'effet électrostatique dû à l'insertion du TD dans la région d'interactions du spectromètre DELICIOUS 3, affecte la résolution en masse coté ions (avec une certaine distorsion de l'image correspondante) et en énergie coté électron. De plus le TD induit un effet sur l'énergie interne de l'espèce neutre, comme on le verra plus loin. Cette dernière se trouve peuplée dans un nombre élevé d'états rovibrationnels énergétiquement accessibles, sans parler de la population de conformères induite.

Afin de pouvoir étudier le PECD de la proline, il faut d'abord identifier les impuretés et molécules du « background » et les différencier du parent et des fragments liés à la photoionisation dissociative de la proline.

Sur la figure 52, nous montrons les spectres de masse de Pro photoionisée à 6 énergies de photons différentes, allant de  $h\nu = 8.7$  eV à  $h\nu = 12.5$  eV, à la température de 142°C à l'extrémité du TD.



**Figure 52:** Spectres de masse par temps de vol (TOF) de la proline enregistrés à différentes énergies de photon en utilisant le TD à une température  $T = 142^{\circ}\text{C}$ .

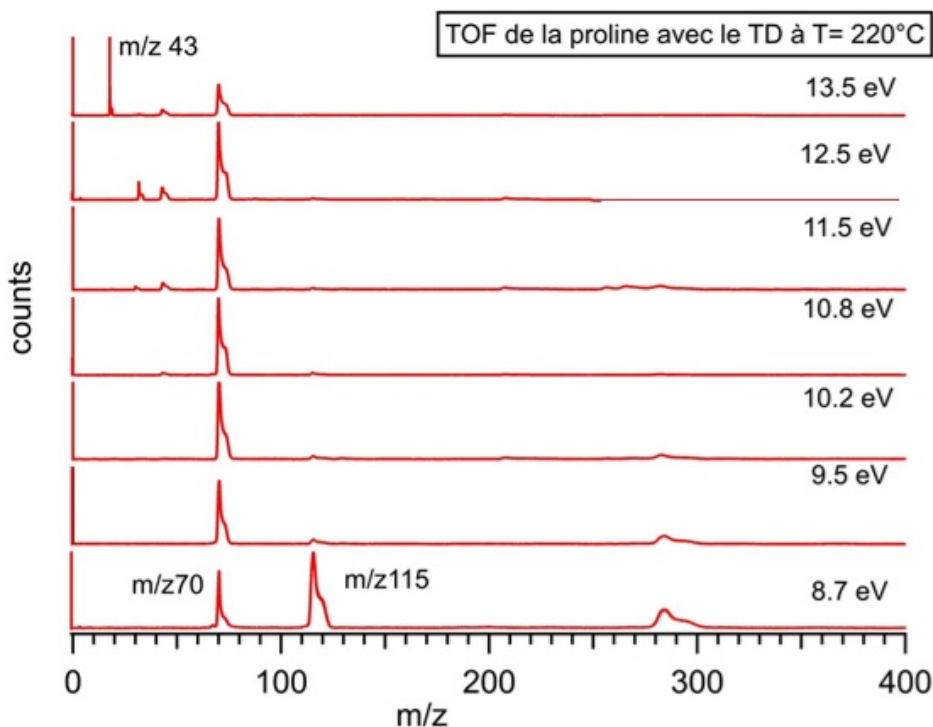
Nous avons clairement produit la proline neutre en phase gazeuse à 8.7 eV, principalement via l'apparition du parent Pro de masse  $m/z$  115. Le parent se trouve majoritaire à cette énergie de photon, car cette valeur est légèrement au-dessous du potentiel d'ionisation (IP) des deux conformères de Pro les plus instables comme nous le verrons plus loin. Lorsque nous augmentons l'énergie de photon jusqu'à 9.5 eV, le parent Pro commence à décroître progressivement, laissant la place au fragment de masse  $m/z$  70. Ensuite, au-dessus de 10.2 eV, quelques fragments plus légers apparaissent. A  $h\nu = 11.5$  eV, des fragments de masse 43 et 28-30 apparaissent, ces derniers pourraient être dûs à une ionisation dissociative vers une autre voie que la masse  $m/z$  70 ou à une impureté déjà présente dans le four (on y reviendra plus loin). D'autre part, nous notons la présence d'un composé parasite non lié à la proline (c'est-à-dire présent dans le TOF même sans aérosols), et présentant un pic large autour de  $m/z$  290. Au début de nos mesures, nous l'avons appelé « the bad guy », avant de comprendre qu'il provient d'une impureté dans la chambre du spectromètre liée à un projet précédent réalisé sur SAPHIRS. Grâce au schéma PEPICO, nous pourrions ignorer la contribution de ce pic parasite sur les images électroniques.

Pour voir l'effet de la température sur le processus de fragmentation, nous avons enregistré les TOF de Pro en augmentant la température de 142 °C à 220°C à l'extrémité du TD (cf Figure 53). Sans surprise, le rapport fragment/parent augmente dans les deux cas suivants :

- ✓ Lorsque l'énergie de photons augmente (ouvrant de nouveaux canaux d'ionisation dissociatives).
- ✓ Quand nous augmentons la température du TD (cf Figure 53), nous générons davantage des niveaux de vibration dans l'état fondamental du neutre, qui sont transférés à l'état fondamental de l'ion chaud susceptible de se fragmenter.

De tel comportement a déjà été observé et documenté, par exemple, sur le tryptophane<sup>140 183</sup>.

A noter qu'à 13.5 eV et (> IE (H<sub>2</sub>O= 12.6 eV)) on observe clairement le pic de l'eau à m/z 18 (cf Figure 53).

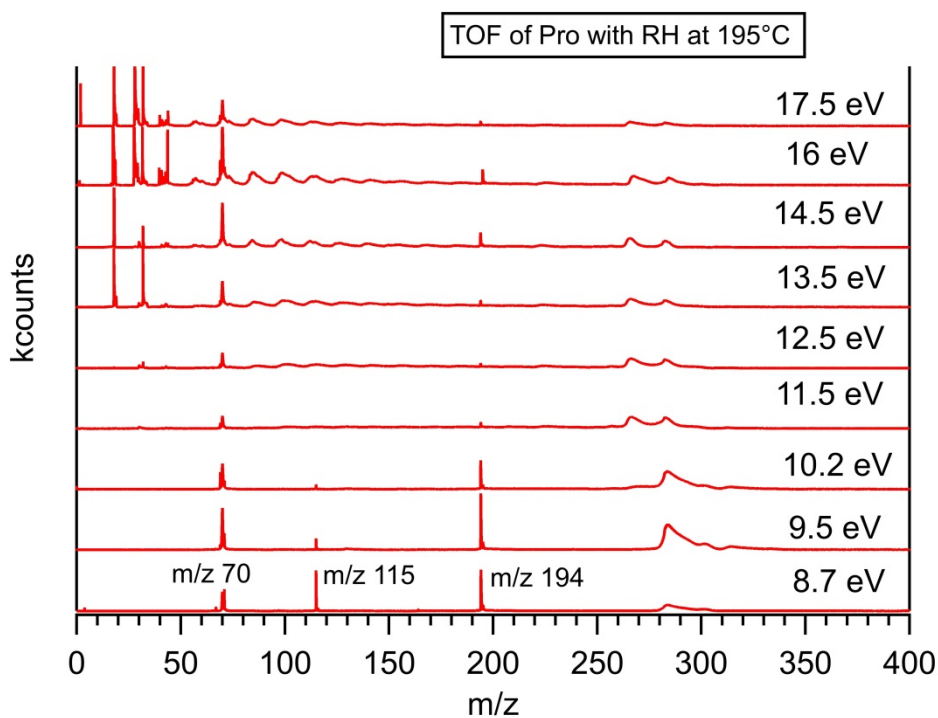


**Figure 53:** Spectres de masse par temps de vol (TOF) de Proline enregistrés à différentes énergies de photons en utilisant le TD à une température  $T = 220$  °C.

## 1.2 Méthode RH

Comme approche complémentaire, nous avons utilisé le chauffage résistif (RH) dans un four placé sous vide, couplé à une expansion adiabatique (cf chapitre 2). Cette technique de mise en phase gaz permet, à priori, de produire un faisceau moléculaire plus dense et plus froid. Nous pouvons également travailler, facilement, au-dessus de l'IP de l'eau, contrairement à la méthode du TD. Les conditions de chauffage ont été améliorés (voir chapitre 2), en déposant 1 g de poudre de proline dans le réservoir du four que nous avons chauffé à une température de 195°C. L'absence du TD et de ses effets électrostatiques dans la méthode de RH permet d'avoir de belles images d'ions que l'on pourra exploiter, et pas de distorsion des pics de TOF. Ainsi, nous avons une meilleure résolution en masse du côté ion (et en énergie du côté électron), comme nous pouvons le voir sur le spectre de temps de vol ci-dessous.

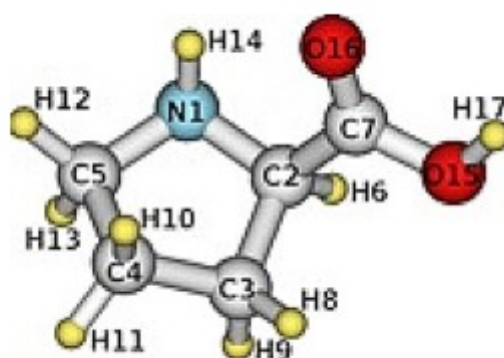
Sur la figure 54, nous présentons les temps de vol de Pro (par RH) photoionisé à 9 énergies de photons différentes, allant de  $h\nu = 8.7$  eV à  $h\nu = 17.5$  eV.



**Figure 54:** Spectres de masse par temps de vol (TOF) de la proline enregistrés à différentes énergies de photon à l'aide de la méthode RH ( $T^\circ$  four= 195°C).

Le spectre de temps de vol montre une meilleure résolution par rapport au TD, ceci est visible sur la forme des pics (fins). En effet, à 8.7 eV, nous notons la présence du parent de masse 115 et du fragment de masse 70 (que nous avons observé avec le TD), ainsi qu'un autre pic également étroit (c'est-à-dire froid) à la masse 194. La largeur du pic à  $m/z$  194 indique, clairement, une décomposition du neutre dans le four, i.e. qu'il s'est formé en tant que produit natif neutre dans le four (nous reviendrons sur ce pic dans le chapitre 5).

Hormis les fragments déjà mentionnés avec le TD à 142 °C, avec le four, nous notons la réapparition d'autres fragments de masse  $m/z$  43, 28-30, observés précédemment avec le TD à 220 °C, à partir de  $h\nu = 11.5$  eV. Ces fragments ont été observés dans les travaux antérieurs<sup>173 184 185</sup>, qui indiquent que la formation des fragments de masse  $m/z = 28$ , et 43 pourrait se dérouler selon les deux mécanismes de dissociation principaux suivant: Soit (i) la dissociation du parent au niveau de l'atome de carbone tertiaire ( $C_2$ ) avec le détachement ultérieur d'un groupe terminal de deux ou trois atomes du squelette (ii) soit, la dissociation secondaire du cycle pyrrolidine après le détachement du groupe carboxyle. Dans ce cas, l'isomérisation du conformère joue un rôle essentiel dans la dissociation de la liaison  $N_1-C_2$  par rapport à celle de la liaison  $C_2-C_3$  (cf Figure 55).



**Figure 55:** Numérotation des atomes de proline. D'après<sup>185</sup>.

A priori, le pic de masse  $m/z$  43 s'explique, probablement, par la rupture de la liaison  $C_2-C_3$  et  $N_1-C_5$ , i.e. l'ouverture du cycle pyrrolidine. Ce processus n'est possible que dans le cas de la géométrie des conformères les moins stables (voir plus loin). L'intensité de ces pics augmentent à fur et à mesure que nous augmentons l'énergie de photon. Le rapport des

intensités des fragments  $m/z$  70 /  $m/z$  43 le confirme (diminue en augmentant l'énergie de photon), ce qui confirme la deuxième fragmentation de la masse 70 par ouverture du cycle pyrrolidine (dissociation secondaire) pour donner le fragment  $C_3H_7$  de masse 43 uma.

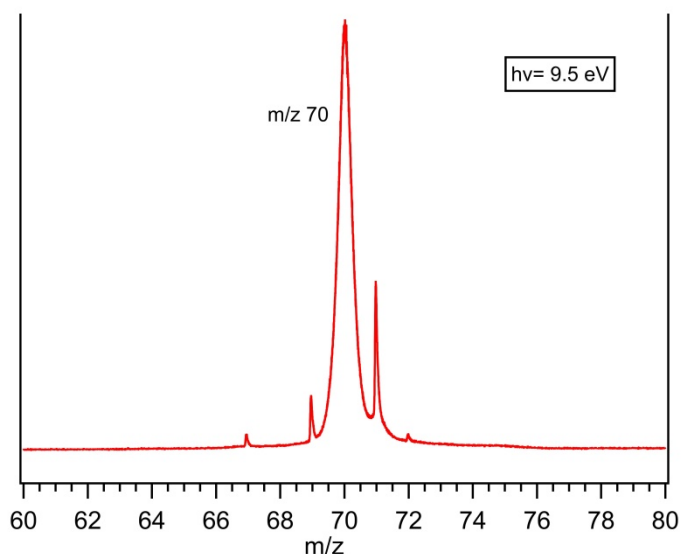
Nous avons identifié le pic à  $m/z$  28 comme celui correspondant à l'ion  $(CO^+)^{173}$  obtenu suite à la dissociation rapide de l'ion  $COOH^+$ , qui n'a pas été observé dans notre spectre de masse. L'oxygène ( $O_2$ ) de masse 32 uma et l'eau ( $m/z$  18) apparaissent sur le spectre de temps de vol à partir de 13.5 eV et la forme asymétrique de leurs pics indique leurs natures thermiques, ie provenant du « background » de la chambre. Les espèces ( $m/z$  18 et  $m/z$  32) ne proviennent pas du jet moléculaire supersonique mais sont plutôt des impuretés provenant d'une ionisation dans la chambre du spectromètre. Mais, pour  $m/z$  28, s'il arrive à partir de 15.5 eV, alors c'est plus probablement de l'azote  $N_2$ . Par suite, ces espèces ne seront pas prises en compte dans les mesures de PECD et les PES présentés.

Jusqu'ici, notre temps de vol concorde bien avec les travaux antérieurs comme nous pouvons le voir sur le TOF enregistré par Lago et al.<sup>173 184</sup>.

Notons aussi qu'une contamination significative par des produits provenant de la photoionisation d'un composé thermique de fond, est à l'origine du large pic de masse  $m/z$  290. Cette espèce n'est pas liée à Pro et les fragments correspondants (par DPI) sont probablement à l'origine des pics larges de masse situés dans la plage  $m/z$  60-150 (apparaissant aux hautes énergies de photons) dans le TOF du RH. Cette contamination est relativement plus présente ici que lorsque nous utilisons le TD, ce qui montre que les signaux liés à Pro sont en fait moins intenses avec la méthode RH qu'avec le TD contrairement au cas de l'Alanine<sup>109</sup>. On mesure ici le gain en transmission de la nouvelle lentille aérodynamique par rapport à l'ancienne utilisée pour Ala.

Contrairement au parent ( $m/z$  115) qui présente un pic étroit, le pic large (à cause du KER) de la masse  $m/z$  70 (cf Figure 54, 56) correspond (comme avec le TD) à l'ionisation dissociative du parent neutre Pro. La largeur étroite du TOF des masses  $m/z$  67, 69, 71 et 72 superposées au large pic  $m/z$  70 indique clairement une décomposition en neutre dans

le four avant l'expansion adiabatique (voir zoom Figure 56). Ces espèces seront bien sûr écartées de nos analyses (via le principe PEPICO) des images de photoélectrons.



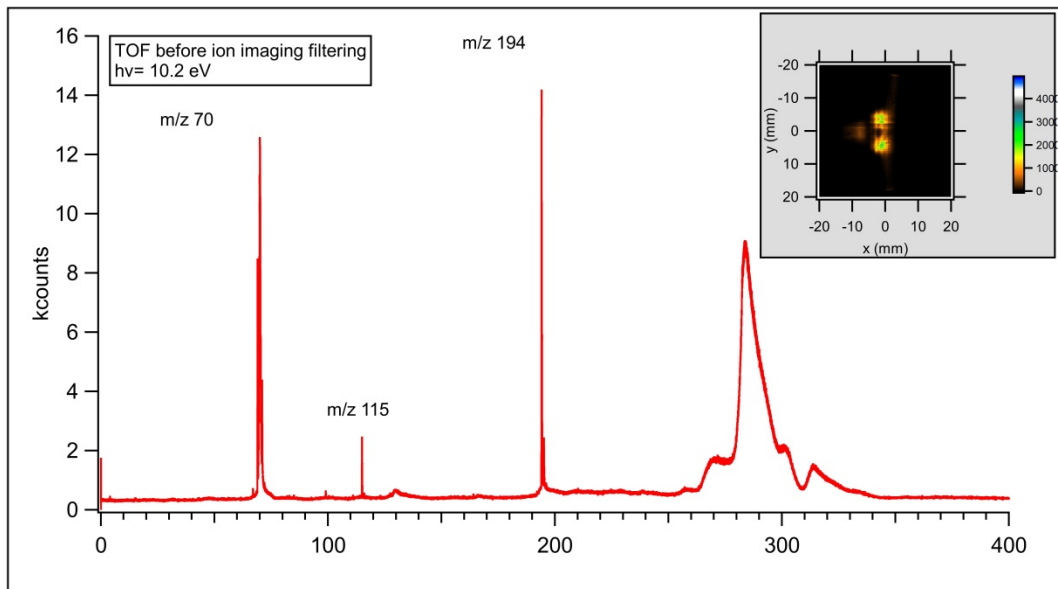
**Figure 56:** Zoom sur le TOF de Pro, autour de la masse 70, enregistré à  $h\nu = 9.5$  eV avec la méthode RH. Les masses  $m/z$  67, 69, 71 et 72 sont clairement des produits de décomposition dans le four (pics étroits).

Plus globalement, tous les pics au-delà de la masse 115 sont des impuretés.

Heureusement, grâce au filtrage en masse, nous pourrions ignorer la contribution de ces pics parasites sur les images électroniques, comme nous le verrons dans la partie qui suit.

### 1.3 Filtrage en imagerie d'ions (ROI)

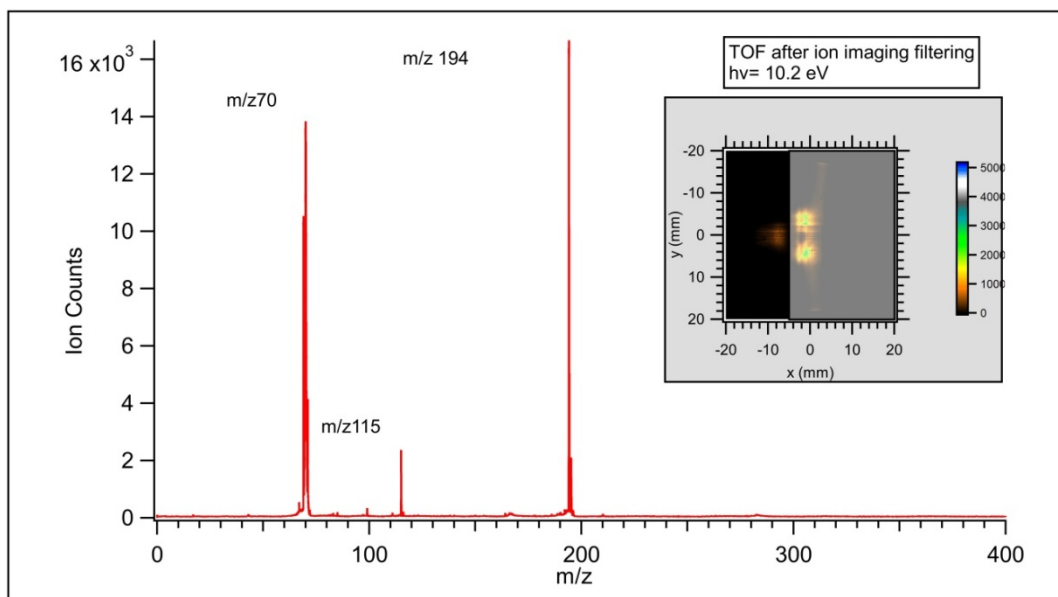
La puissance de l' $i^2$ PEPICO réside dans le fait que le filtrage de l'image ionique peut aider à attribuer, filtrer (et éliminer dans l'analyse) les pics. Par exemple, nous présentons sur la figure 57, le spectre de temps de vol de Pro à 10.2 eV avec la méthode RH, correspondant à tous les ions dans notre jet moléculaire (image complète). Nous notons la présence de tous les pics y compris ceux des ions thermiques (pic larges) produits de fond de l'enceinte ainsi que celles de certains pic étroits (produits de décomposition thermique dans le four).



**Figure 57:** Spectre TOF de Pro enregistré à 10.2 eV (RH) avant le filtrage en ROI. L'insert montre l'image ionique associée.

L'image ionique (visible sur l'insert Figure 57) est composée d'une partie supersonique (partie gauche des images) et une partie thermique (partie centrale de l'image ionique).

Le filtrage en imagerie d'ions (dite « ROI », Region Of Interest) se fait en sélectionnant seulement les ions froids dans l'image ionique, venant du jet moléculaire, comme visible sur la figure 58, qui montre le TOF obtenu après filtrage en ROI.



**Figure 58:** Spectre de temps de vol (TOF) de Pro à 10.2 eV produit par la méthode RH après filtrage sur l'image ionique rejetant la contribution des ions thermiques représentés par la région voilée dans l'image insérée (c'est-à-dire en prenant en compte uniquement les ions froids produits par l'ionisation des neutres formés dans le faisceau moléculaire).

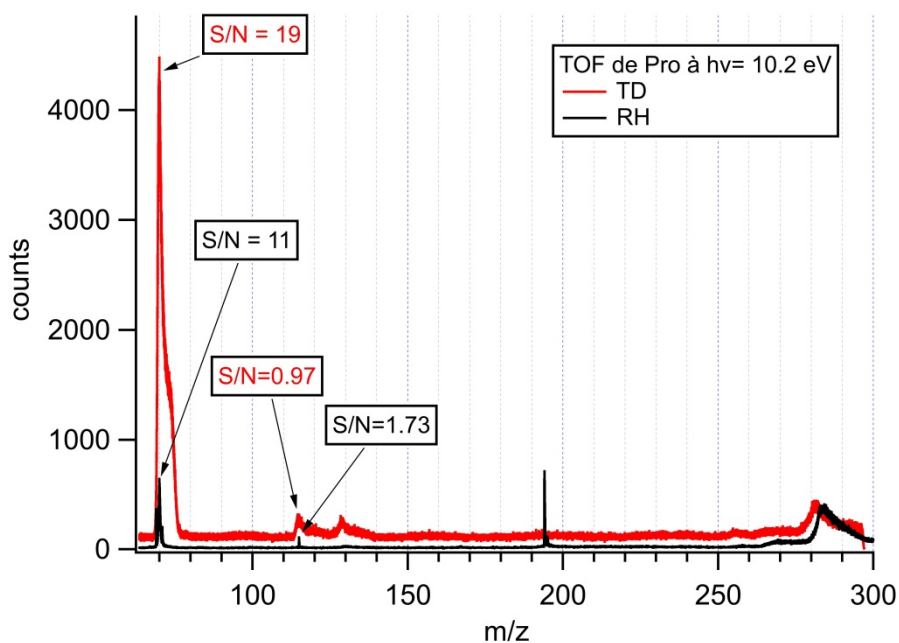


En sélectionnant uniquement les bons ions (supersoniques), nous pouvons filtrer la contribution des impuretés. Clairement, la masse 194 persiste après la sélection des ions supersoniques, signature d'une décomposition dans le four (on y reviendra dans le chapitre 5). Contrairement au large pic de masse  $m/z \sim 290$  (the « fat guy »), également appelé « thermique » parce qu'il provient de la chambre du spectromètre, qui disparaît après la sélection des ions froids accompagné de son gros bruit de fond plat associé aux fausses coïncidences. Ce filtrage puissant est largement utilisé sur SAPHIRS lorsque les molécules d'intérêt sont en faible concentration, par exemple dans les expériences de combustion<sup>135</sup> ou tube à écoulement<sup>136</sup>. Ceci permet notamment d'accroître la sensibilité de la mesure grâce à la suppression du fond de fausses coïncidences (ligne de base visible sur les TOF non filtrés comme celui de la figure 57).

Dans ce qui suit, les données du four bénéficieront à la fois d'un filtrage en masse et d'un filtrage de l'image ionique, grâce au schéma  $i^2$ PEPICO.

#### **1.4 Comparaison entre les méthodes de TD et RH**

Afin de comparer l'efficacité de vaporisation des deux méthodes utilisées, nous avons pris soin de réaliser une acquisition d'un TOF pour chacun, dans les mêmes conditions, i.e. énergie de photon, flux de photon et temps d'acquisition. Cette analyse comparative est visible sur la figure 59, sur laquelle nous avons superposé les TOFs spécifiques à chaque méthode et comparé les rapports signal sur bruit (S/N) des pics parent ( $m/z$  115) et fragment ( $m/z$  70).



**Figure 59:** Spectres de temps de vol de Pro enregistrés à 10.2 eV, obtenus par les méthodes TD 142°C (courbe rouge) et RH (courbe noire), avec le rapport signal sur bruit calculé correspondant.

Bien que le signal du spectre de temps de vol du TD soit plus intense que celui du four, les pics de ce dernier sont plus étroits (résolus) et le rapport signal sur bruit (S/N) est meilleur pour les signaux de petite taille (comme le signal du parent Pro ( $m/z$  115)).

Nous avons comparé les performances des deux méthodes de chauffages utilisées. La méthode RH présente l'avantage de donner une résolution élevée en énergie cinétique (KE) et en masse, ainsi qu'un rapport signal sur bruit plus intense (sur les petits signaux) que celui du TD, et la possibilité de faire de l'imagerie ionique (filtrage en ROI). Cependant, elle présente l'inconvénient de conduire à la formation de produits de décomposition parasites dans le four à cause du chauffage. Cependant, le TD ne produit que neutres intacts. Mais, en raison de sa présence dans la région d'ionisation, il souffre d'une faible résolution en masse et en énergie d'électrons, avec en plus la difficulté, voire l'impossibilité, de travailler au-dessus de l'IE de l'eau. Pour ces multiples raisons, nous avons combiné ces deux méthodes de vaporisation complémentaires.

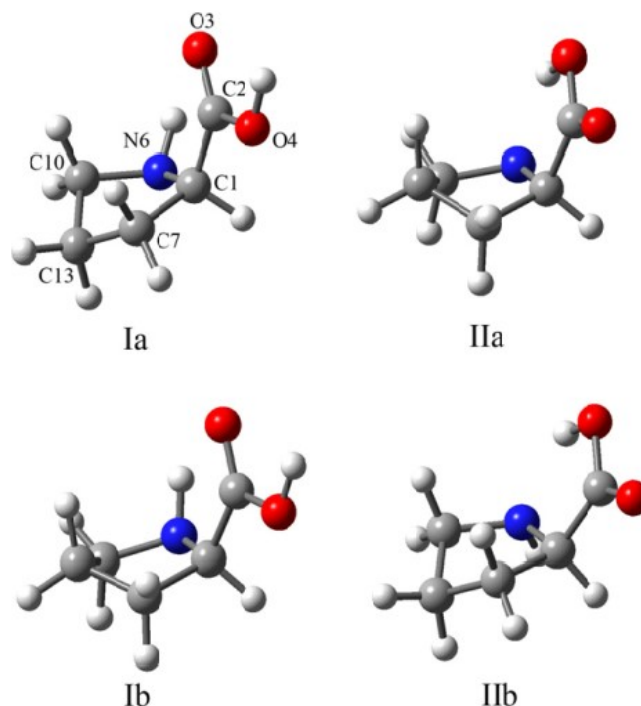
## 2 Paysage conformationnel

### 2.1 Energétique et géométrie des conformères

Pro possède une structure très spécifique basée sur un cycle pyrrolidine comprenant

une amine secondaire. Cette structure unique confère aux protéines et peptides riches en proline, des propriétés structurales spécifiques. Malgré la rigidité accrue fournie par le cycle par rapport aux acides aminés aliphatiques très flexibles, Pro peut adopter de nombreux conformères, dont quatre (cf Figure 60) sont calculés avec des énergies suffisamment basses pour être peuplés dans nos expériences et que nous considérerons ici<sup>172 186</sup>.

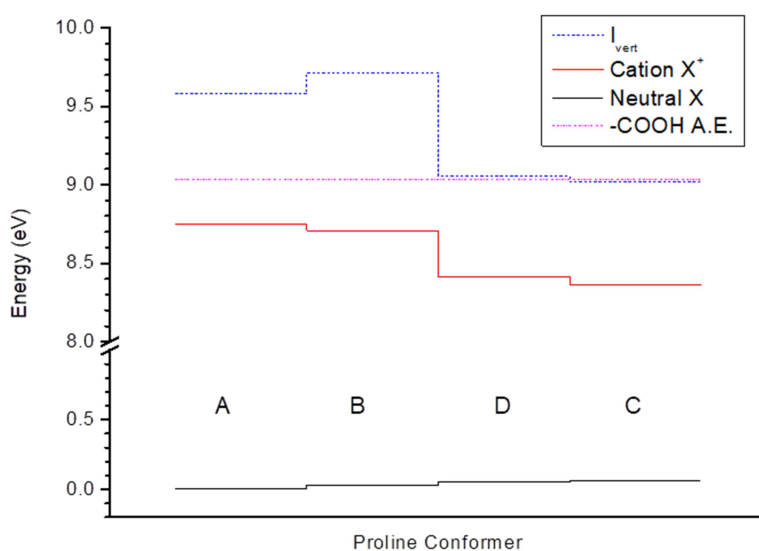
Dans la première étude MB-FTMW du spectre rotationnel de la proline<sup>187</sup>, seulement deux types de conformères ont été détectés, dénoté II<sub>a</sub> et II<sub>b</sub>. Le premier conformère, II<sub>a</sub>, affiche un arrangement de type « Trans » du groupe carboxyle COOH, avec le cycle pyrrolidine adoptant la configuration C<sub>γ</sub> endo. Tandis que le conformère II<sub>b</sub> différant seulement par le « puckering » du cycle pyrrolidine, affiche la configuration exo. La distance courte entre l'atome d'azote et l'hydrogène du groupe carboxyle COOH soutient la prédiction d'une liaison hydrogène de type N...H-O, similaire à la conformation II trouvée pour tous les acides α-aminés aliphatiques<sup>168</sup>. Une étude ultérieure tirant parti des améliorations apportées à l'expérience d'ablation au laser a identifié deux autres conformères de type Ia, Ib<sup>188</sup>. Ces deux derniers sont stabilisés par l'interaction qui lie l'atome d'hydrogène dans le groupe imine (N-H) à l'atome d'oxygène du groupe carboxyle (N-H...O=C) et diffèrent de même par le « puckering » du cycle pyrrolidine (cf Figure 60).



**Figure 60:** Conformères de Proline de type I (Ia, Ib) et II (IIa, IIb). Notez que les deux conformères les plus stables sont IIa et IIb (IIb 11 meV au-dessus de IIa), tandis que Ia et Ib seraient 46 et 42 meV au-dessus de IIa<sup>186</sup>.

La population de ces conformères observés suit l'ordre de stabilité suivant : IIa > IIb > Ia ~ Ib, IIa étant le conformère le plus stable, ce qui est en accord avec les calculs ab-initio<sup>168</sup>. La préférence de l'interaction N...H-O dans la proline doit être attribuée aux contraintes géométriques imposées par le cycle pyrrolidine. Donc, selon la littérature<sup>186</sup>, quatre conformères que nous parviendrons à séparer spectralement par paire, doivent être pris en compte dans nos conditions expérimentales. Ces deux familles (paires) sont respectivement associées à deux bandes différentes centrées autour de l'énergie d'ionisation de 8.7 et 9.5 eV dans l'orbitale HOMO, comme nous le verrons plus loin dans le PES expérimental, et leur stabilité est confirmée par des calculs de chimie quantique.

La géométrie des conformères de Pro a été calculée sur les conformères neutres et ionisés par des calculs B3LYP. Les énergies correspondantes sont résumées sur le schéma de la figure 61. Notons que, le schéma de stabilité montre les énergies dans le neutre et dans le cation (seuil, adiabatique et ionisation verticales) pour les 4 conformères que nous notons A, B, C, D.



**Figure 61:** schéma énergétique des quatre conformères les plus stables de Pro A, B, C et D calculés par B3LYP (à 0 K). La courbe bleue (en pointillé) représente les énergies d'ionisation verticale ( $I_{vert}$ ). En pointillé rose est figurée l'énergie (mesurée) d'apparition du fragment  $m/z$  70. La courbe en noir (trait continu) représente les énergies du neutre et la courbe rouge (trait continu) les énergies du cation Pro.

Si nous comparons les énergies des conformères, l'ordre de stabilité dans le neutre est le suivant :  $A > B > D > C$ , ce qui correspond, en raccordant nos notations avec celles de la littérature, à  $II_b > II_a > I_b > I_a$ . Nos calculs théoriques soutiennent la prédiction antérieure qui favorise l'interaction N...H-O pour le conformère le plus stable (Conf II = Conf A/B dans notre cas). Nos calculs ont aussi confirmé que l'interaction N-H...O, stabilisée par le conformère I (Conf C/D dans notre cas) est la moins favorable. A noter que la différence d'énergie calculée entre les deux conformères C/D est très petite, ce qui peut affecter l'ordre de stabilité entre eux, vu qu'il n'y a pas de consensus dans la littérature sur l'ordre C vs D (cf Table 2).

Dans le tableau 2, nous regroupons différents résultats de calcul théorique de géométrie des conformères de Pro, effectués dans des études antérieures, que nous comparons avec les calculs B3LYP de cette thèse.

Comme mentionné précédemment, les optimisations de structure des conformères de Pro ont convergé vers deux paires de conformères de basse énergie,  $I_a$ - $I_b$  et  $II_a$ - $II_b$ . Notons que les deux valeurs dans la même colonne (cf Tableau 2) font référence aux conformères a et b respectivement.

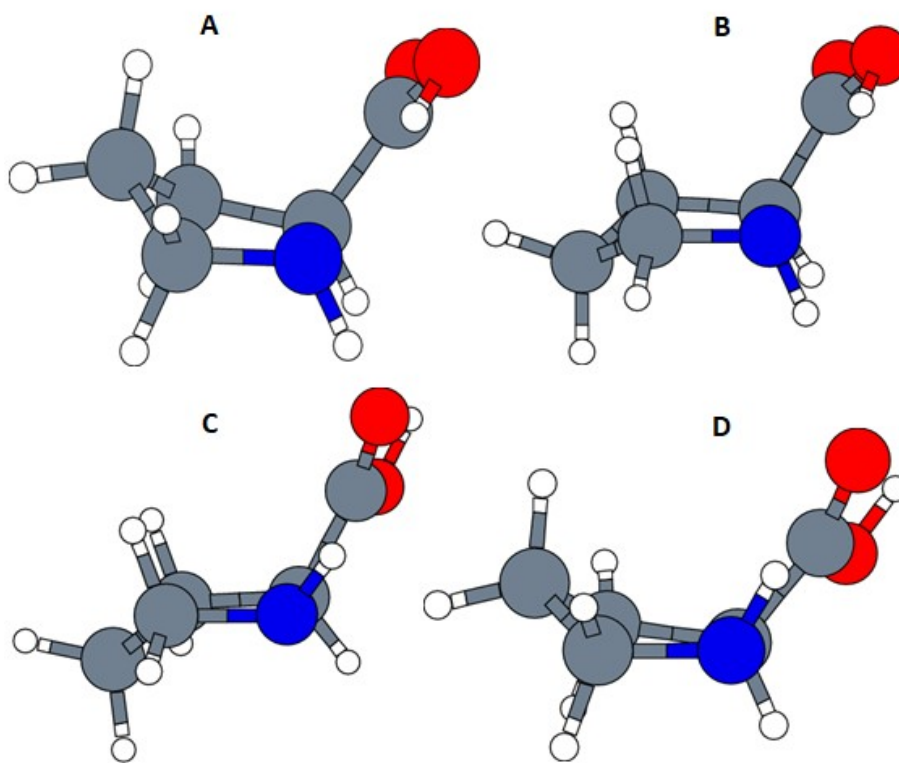
**Tableau 2** Synthèse des calculs (énergie/géométrie) pour les 4 conformères de Pro

Conformères	IE <sub>adiabatic</sub> (eV)		IE <sub>vert</sub> (eV)		H-bond length (Å) (neutre)		Energie libre de Gibbs (KJ/mol)		Dihedral angle NCC=O α[°]	
	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I
Dehareng <sup>168</sup>			9.36	8.75						
Stepanian et al. <sup>170</sup>					1.827					
Fathi et al. <sup>186</sup> (à 400 K)			8.81 8.941				0.00 1.11	4.03 4.40		
Plekan et al. <sup>179</sup> (Exp)			9.5	8.9						
Lesarri et al. <sup>187</sup>					1.915				138 132	
Tian et al. <sup>172</sup>			9.41 9.52	8.83 8.71	1.869 1.885	2.243 2.365				
Mata et al. <sup>188</sup>						0.00 3.21	9.35 8.91			
Czinki et al. <sup>171</sup>					1.877 1.898	2.363 2.248	0.00 8.56	1.98 7.66		
Ce travail (théorie) (à 0 K)	8.76(A) 8.69(B)	8.36(D) 8.3(C)	9.581 9.717	9.054 9.022	1.827 1.85	2.225 2.384	0.00 3.59	6.59 6.91	-177 -176	-15 -6

Sur le tableau 2, nous remarquons que les calculs numériques effectués dans les travaux précédents<sup>168 172 179 186</sup> concordent bien avec nos calculs et c'est notamment le cas de ceux de Tian et al.<sup>172</sup>. De plus, nos valeurs calculées IE<sub>v</sub>, sont en très bon accord avec les positions des pics observées sur le PES expérimental<sup>179</sup> ainsi que sur notre TPEPICO (voir plus loin), confirmant nos calculs de structure.

Dans tous les cas, il est intéressant de souligner que les stabilités sont inversées entre le neutre et le cation : A/B plus stable dans le neutre, C/D est plus stable dans le cation. Ceci est dû à un plus grand changement dans la liaison hydrogène entre neutre et cation pour le conformère A/B correspondante, ce qui conduit d'ailleurs les cations provenant de

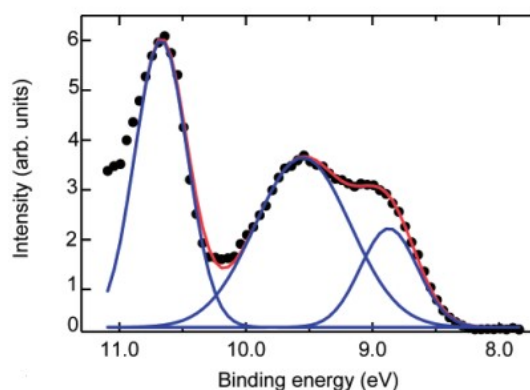
l'ionisation des conformères les plus bas (A/B) à être dissociatifs. Cette situation originale nous offre la possibilité de bien séparer (par PES) les deux paires de conformères A/B d'une part et C/D de l'autre.



**Figure 62:** Les 4 Conformères de Proline de type I (C, D) et de type II (A, B) optimisés pour cette thèse par des calculs de géométrie B3LYP.

## 2.2 Orbitales moléculaires

La nature des OMs ionisées varient en fonction des énergies d'ionisation associées. Pour la proline, le PES trouvé dans la littérature<sup>179 186</sup> montre que l'orbitale HOMO, caractérisée comme provenant des orbitales à paire non liante de l'azote ( $n_N$ ) est associée à un double pic. Ces deux composantes visibles sur la figure 63 peuvent être attribuées aux deux types de conformères A/B et C/D. Ainsi, le pic observé à IE = 8.7 eV est principalement dû à l'HOMO de la paire de conformères de type I (C/D), tandis que le pic suivant à IE = 9.5 eV est dû à celle du conformères de type II (A/B)<sup>179</sup>.



**Figure 63:** spectre de la bande de valence de Pro enregistré à  $h\nu=21.1$  eV (par HeI) par Plekan et al.<sup>179</sup> montrant les trois pics d'énergie de liaison les plus basses : HOMO (C/D), HOMO (A/B) et HOMO-1.

Les bandes suivantes aux énergies d'ionisation 10.6 eV, 11.5 eV et 12.0 eV correspondent à l'ionisation des orbitales  $n_o$ ,  $\pi_{CO}$  et  $\sigma_{CC}$ , respectivement<sup>178 172 179</sup>. Le tableau 3 montre une dépendance spectaculaire de l' $IE_v$  avec la conformation pour l'orbitale HOMO.

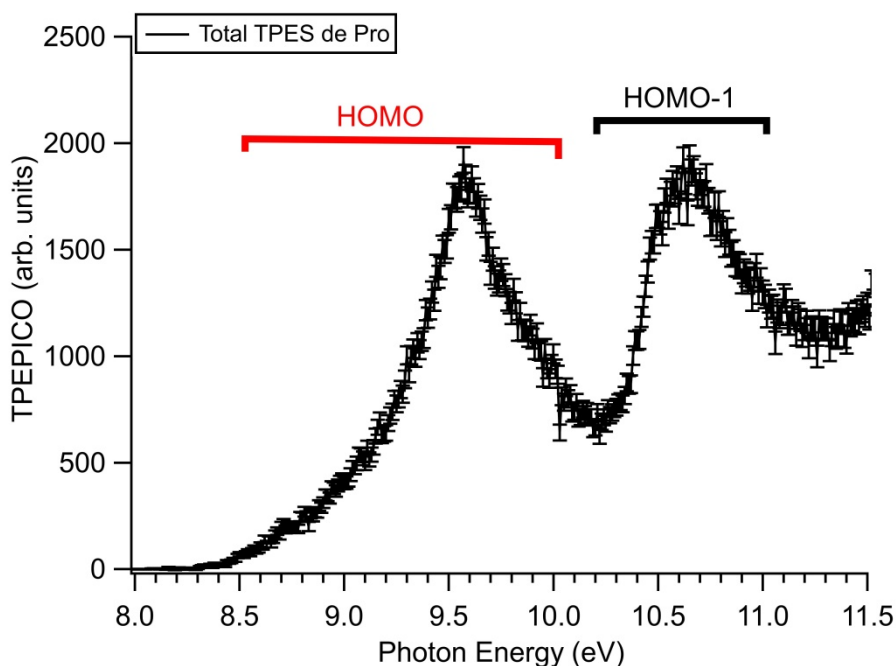
**Tableau 3 :** Valeur calculées des énergies d'ionisation verticale de Pro

Bande	Orbitale moléculaire (OM)		Energie d'ionisation verticale (eV)							
			Ce travail (B3LYP)		OVGF <sup>168</sup>		B3LYP <sup>172</sup>		MP2 <sup>186</sup>	
	Calcul	Type de l'OM	Conf I	Conf II	Conf I	Conf II	Conf I	Conf II	Conf I	Conf II
1	HOMO	$n_N$	9.054 9.022	9.581 9.717	8.75	9.36	8.83 8.71	9.41 9.52		8.81 8.941
2	HOMO-1	$n_o$			10.76	10.57	10.67 10.62	10.51 10.45		9.91 9.842
3	HOMO-2	$\Pi_{CO}$			11.7	10.88	11.86 11.95	11.15 11.17		10.66 10.737
4	HOMO-3	$\sigma_{CC}$			12	12.3	12.04 11.97	12.25 12.34		11.79 11.771

### 3 Spectres de photoélectron : PES/TPES

La figure 64 montre le spectre de photoélectron de seuil total (TPES) enregistré entre 8 et 11.6 eV, obtenu en coïncidence avec toutes les masses parents et fragments par la méthode d'aérosols TD à la température  $T=142$  °C.

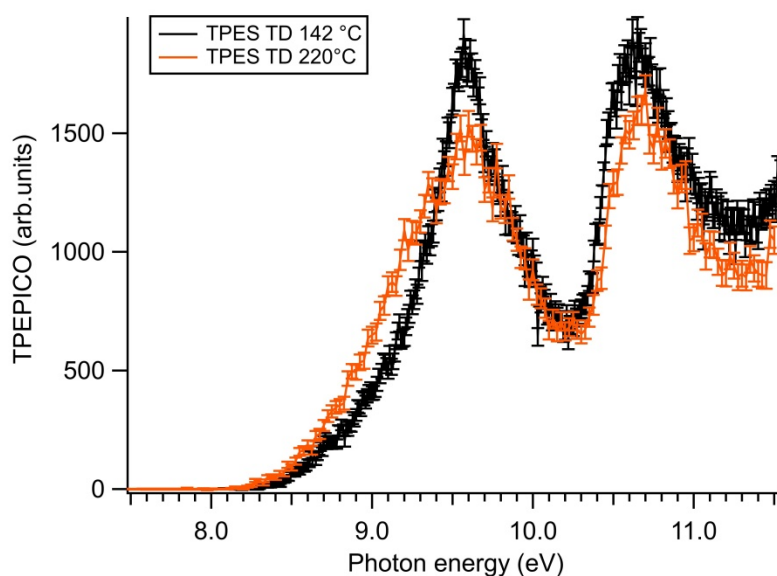




**Figure 64:** TPES total de la Proline avec le TD à la température  $T= 142^{\circ}\text{C}$ , montrant les orbitales HOMO et HOMO-1 centrés à 9.5 eV et 10.6 eV respectivement.

Au vu du TPES, deux bandes principales sont observées. Notre PES est en bon accord avec la littérature<sup>179 186 189</sup>, avec l'orbitale HOMO, localisée sur les orbitales à paire non-liante de l'atome d'azote N et correspond à la première bande large dans la gamme d'énergie (8.3-10 eV) observée dans notre TPES (cf Figure 64). Tandis que la seconde bande centrée autour de 10.7 eV du TPES est localisée sur les orbitales à paire non-liante de l'atome d'oxygène O du groupe carbonyle (C=O), et correspond à l'orbital HOMO-1. Au vu de ce TPES, on déduit un seuil adiabatique  $IE_{ad} \sim 8.3$  eV en très bon accord avec la valeur calculée de 8.3 eV pour le conformère C (cf Table 2).

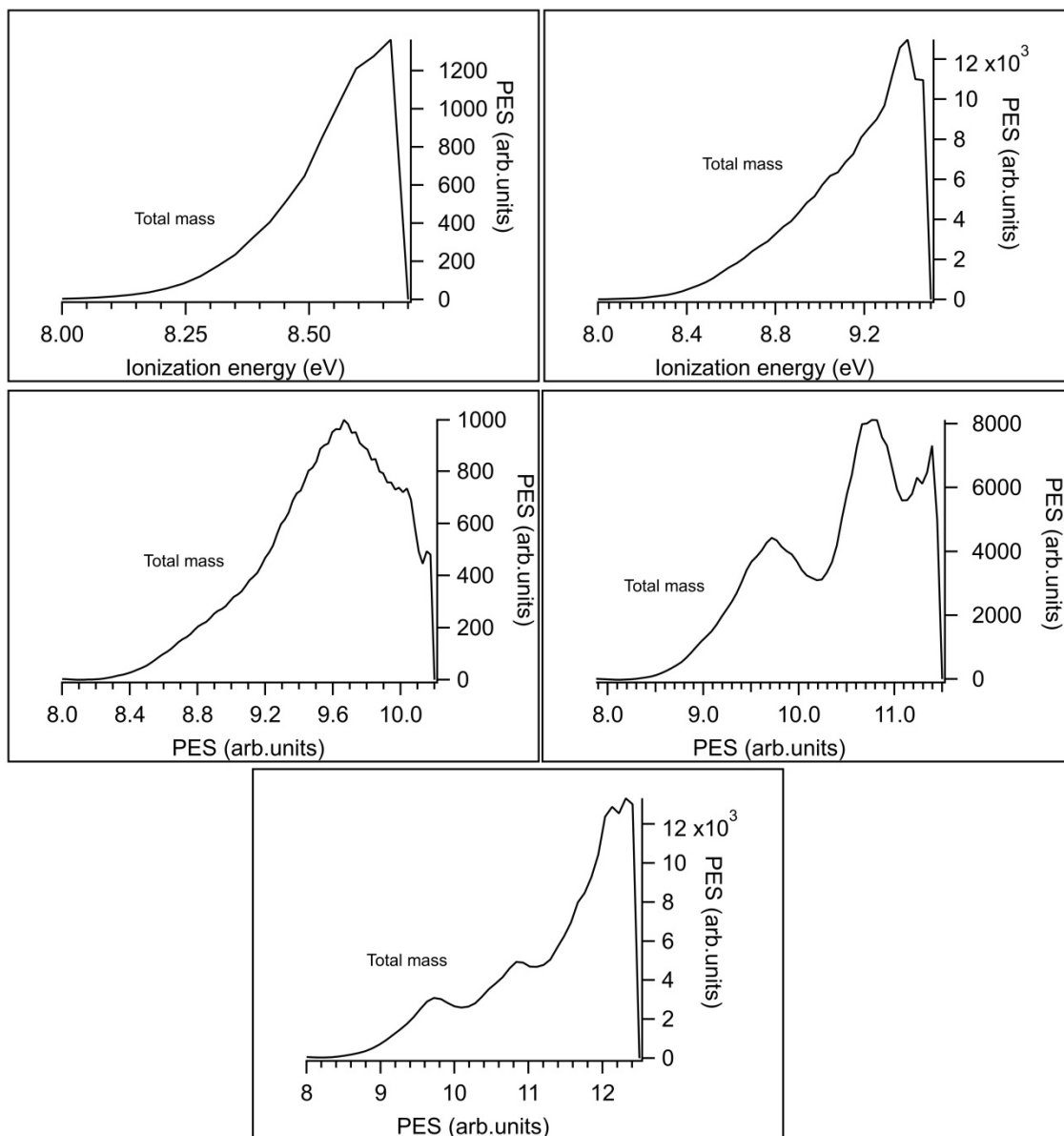
Pour montrer la dépendance du TPES à la température, nous avons enregistré le TPES de Pro avec le TD à une température de TD plus élevée  $T= 220^{\circ}\text{C}$ . La figure 65 montre les deux TPES aux deux températures ( $142^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ ) superposés l'un à l'autre.



**Figure 65:** TPES total de la Proline avec le TD à deux températures  $T= 142^{\circ}\text{C}$  et  $T= 220^{\circ}\text{C}$ .

En augmentant la température du TD, nous notons deux effets de température sur le TPES : Le premier est visible sur la forme du TPES qui devient plus large (épaulement comme Plekan et al.) suite à un changement de population des conformères les plus stables à cause du chauffage. On reviendra sur cet effet dans la partie A.4. Le deuxième est un décalage vers le rouge dans l'apparition du TPES visible dans la courbe orange (TD  $220^{\circ}\text{C}$ ), dû à une possible ionisation à partir d'un état fondamental neutre plus chaud avec seuil adiabatique  $IE_{\text{ad}} \sim 8.2 \text{ eV}$ .

Nous avons enregistré le PES de Pro à différentes énergies de photons avec le TD à  $142^{\circ}\text{C}$ . La figure 66 montre qu'en augmentant l'énergie de photon à température constante, nous ionisons les orbitales les plus internes. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de Pro calculés, reportées dans la Table 3.



**Figure 66:** PES de Pro photoionisé à différentes énergies de photon allant de 8.7 eV à 12.5 eV, enregistré avec le TD à la température  $T= 142^{\circ}\text{C}$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 66, les valeurs des énergies d'ionisation des orbitales calculées dans la table 3 reproduisent bien les résultats expérimentaux suivants. En effet, à  $h\nu= 11.5$  eV, nous ionisons l'orbitale HOMO-1 centrée autour de 10.7 eV comme indiqué sur notre TPES expérimental (cf Figure 64), tandis que le pic centré autour de  $\sim 11.5$  eV (épaulement) représente l'HOMO-2 localisée sur les orbitales  $\pi_{\text{CO}}$  du groupe carbonyle (C=O). Le pic centré autour de  $\sim 12$  eV représente l'orbitale HOMO-3, localisée sur les orbitales  $\sigma_{\text{CC}}$ .

## 4 Photofragmentation

Relativement peu d'études ont été consacrées à la fragmentation de Pro pourtant importante pour la stabilité des peptides. On peut citer, la fragmentation de la proline induite par impact électronique<sup>185 190 191</sup> et photon impact à  $h\nu$  fixe<sup>184</sup>, mais à notre connaissance, il n'y a pas d'étude de photodynamique VUV, i.e. avec  $h\nu$  variable en couche de valence (en couche interne voir<sup>175</sup>).

Le spectre TPEPICO permet d'établir la corrélation entre l'ionisation de diverses orbitales moléculaires avec les voies de fragmentation. Il est bien connu que, pour l'ionisation en couche de valence d'acides aminés non aromatiques, la rupture de la liaison C-C $\alpha$  est le processus le plus favorable, car elle est la plus facile à rompre<sup>173 192 193 94</sup>. Ce résultat est en accord avec la fragmentation d'autres molécules d'acides aminés<sup>194 195</sup>.

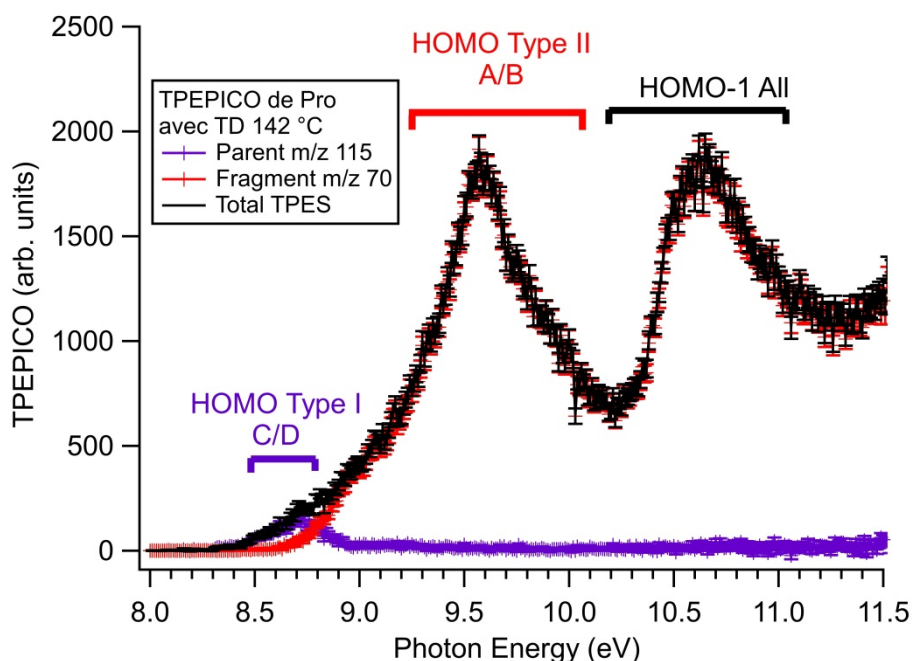
### 4.1 TPEPICO de Proline

La fragmentation de la proline sélectionnée en état électronique à l'aide de la technique TPEPICO, a été réalisée pour la première fois ici, avec le TD à deux températures différentes (142 °C et 220 °C) et avec le four (T= 195 °C), avec un double objectif :

- i. Corréler la structure électronique (PES) avec le schéma de fragmentation, afin d'isoler les orbitales (voir les conformères) conduisant aux divers cations produits. Outre le fait qu'à notre connaissance rien n'est connu sur la photofragmentation de Pro par DPI, une telle corrélation peut faciliter l'extraction des données PECD.
- ii. Extraire une température interne qui permettrait de réaliser une moyenne de Boltzmann de la distribution possible des conformères. Ceci est réalisé en calculant les fréquences vibrationnelles et les constantes rotationnelles de Pro neutre, afin d'ajuster la courbe d'apparition des fragments, en supposant une fragmentation statistique unimoléculaire à partir de l'état fondamental de l'ion chaud<sup>196 130</sup>. Cette hypothèse est valable pour les grands systèmes moléculaires et a été appliquée par exemple au Trp<sup>183</sup> et à l'Ala<sup>109</sup>.

Sur la figure 67, nous montrons le spectre TPEPICO de Pro obtenu par la méthode d'aérosols TD à la température  $T = 142\text{ °C}$ . L'ion parent Pro est corrélé à un épaulement vers l'énergie 8.7 eV (courbe violette), alors que le fragment issu de la perte d'acide carboxylique est corrélé au reste de l'orbitale HOMO et à l'orbitale HOMO-1.

En fait, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'orbitale HOMO présente une structure à deux bandes en raison de la présence de 4 conformères principaux (cf Figure 62). Le premier pic (épaulement violet du TPES) est clairement visible autour de 8.7 eV correspondant à l'ionisation des conformères de type I (C et D), tandis que le second pic centré autour de 9.5 eV correspondrait à l'ionisation des conformères de type II (A et B)<sup>179</sup>.



**Figure 67:** TPEPICO de la proline correspondant à l'ion fragment  $m/z$  70 (courbe rouge) et au parent  $m/z$  115 (courbe violette), et le TPES total (courbe noire), obtenus par la méthode du TD à la température  $T = 142\text{ °C}$ .

De façon flagrante, il semble que Pro présente un schéma de fragmentation spécifique au conformères puisque l'ionisation des conformères de type I conduit principalement au parent ( $m/z$  115), alors que l'ionisation des conformères de type II<sup>186</sup> conduirait uniquement au fragment ( $m/z$  70). Nous en concluons que dans la proline, les deux géométries de conformères ont des voies de fragmentation différentes après l'ionisation de l'orbitale HOMO. Le conformère (I) survie (au moins partiellement) en tant qu'ion parent, tandis que le conformère (II) est sujet à la rupture de la liaison C-C $\alpha$  due au

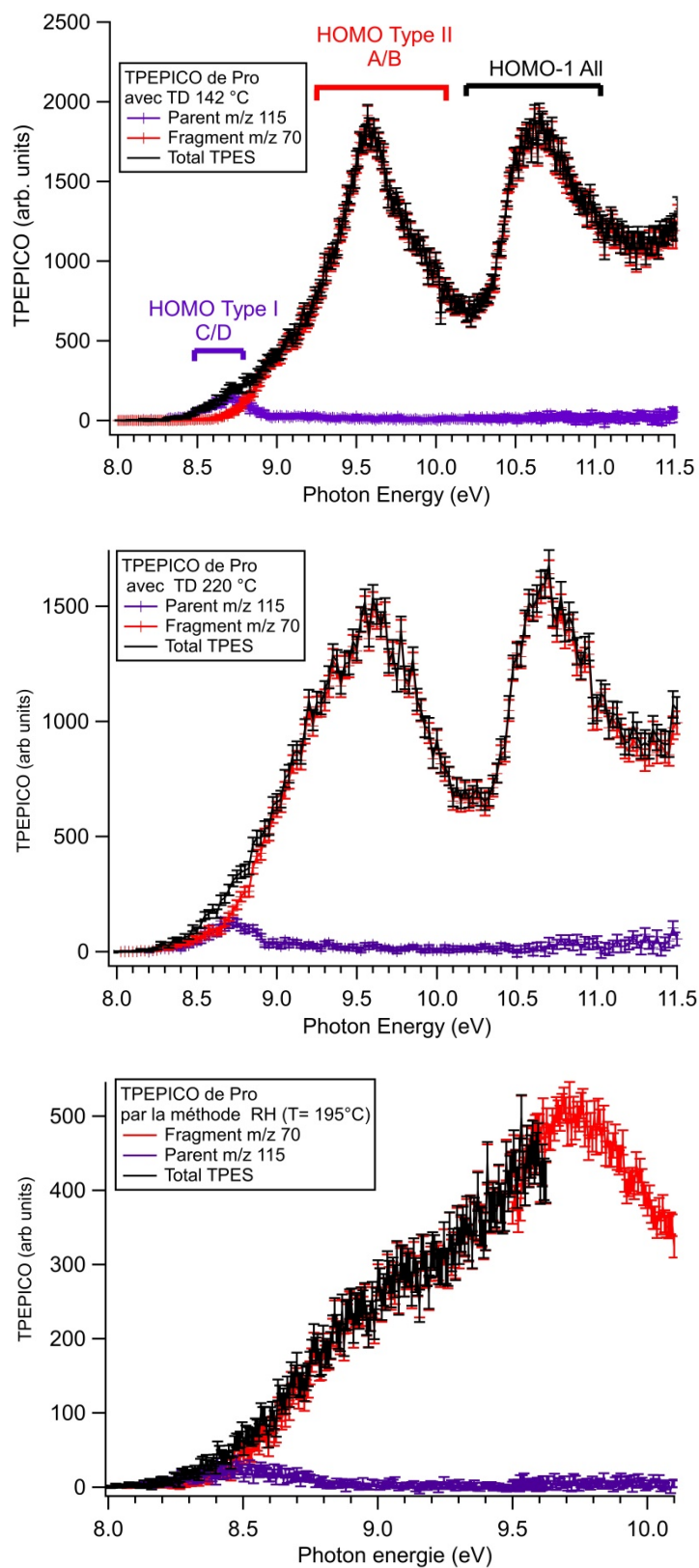
changement de géométrie (« H-bond ») entre neutre et cation, i.e. à la forte énergie vibrationnelle dans le cation qui a conduit à la fragmentation. Par suite, en se basant sur les différents canaux de dissociation, nous pouvons séparer les différents conformères de Pro. Dans notre cas, par PEPICO, nous pouvons isoler une géométrie spécifique du conformère.

## 4.2 Effet de la température

Le but de ces mesures est d'observer comment l'intensité relative des deux premiers pics de valence dans l'orbitale HOMO, caractéristiques des conformères de type I à 8.7 eV et II à 9.5 eV, change avec la température à cause du changement de population des conformères les plus stables.

La figure 68 montre les courbes de TPEPICO et TPES de Pro avec le TD à différentes températures  $T = 142\text{ °C}$  et  $T = 220\text{ °C}$ , et avec le four couplé à l'expansion adiabatique à  $T = 195\text{ °C}$ . L'effet de la température est visible sur le schéma de fragmentation, comme indiqué sur la figure 68. En effet, si nous regardons la tendance de la courbe TPEPICO du fragment  $m/z\ 70$  (courbe rouge), nous notons un début de décalage vers le rouge dans l'énergie d'apparition du fragment lorsque la température augmente (de haut en bas) du TD  $142\text{ °C}$  au four (8.6 eV avec TD  $142\text{ °C}$ , 8.4 eV avec TD  $220\text{ °C}$  et 8.3 eV avec RH), et une contribution du parent à  $m/z\ 115$  qui décroît clairement plus. Ceci s'explique facilement en considérant la fragmentation accrue d'un état fondamental chaud où l'énergie thermique (population des états vibrationnels) du neutre est transférée à l'ion conduisant à la rupture de la liaison la plus faible<sup>197</sup>.

Curieusement, l'expérience avec le four, bien que réalisée à une température de  $195\text{ °C}$  mesurée avec un thermocouple fixé sur le four et avec une expansion adiabatique, semble conduire à des conditions plus chaudes que les deux conditions d'expériences avec le TD. Nous notons aussi l'effet de la température sur la forme du PES de l'HOMO avec un épaulement  $\sim 8.7/8.8\text{ eV}$  qui augmente quand la température augmente.



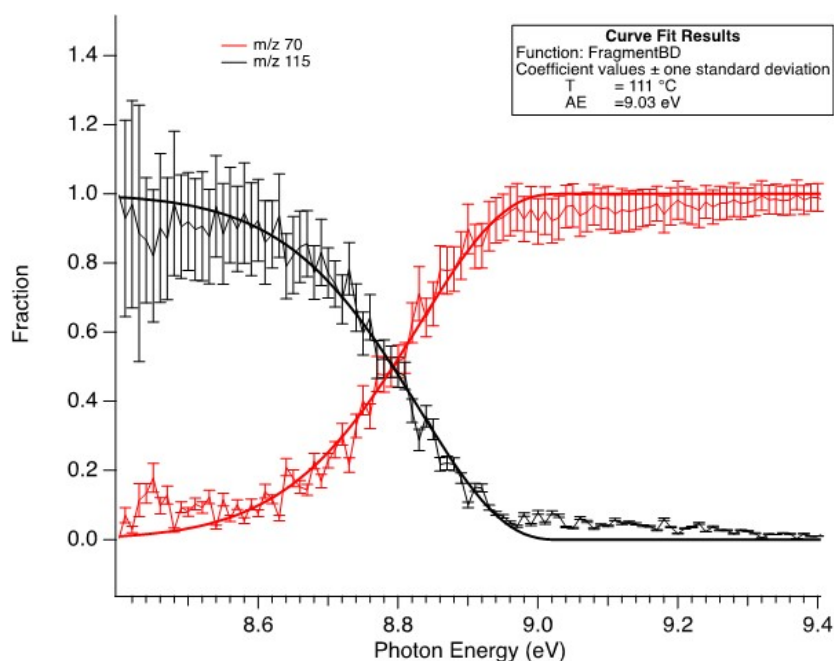
**Figure 68:** TPEPICOs de Pro obtenus par la méthode de TD aux deux températures  $T = 142\text{ °C}$  et  $220\text{ °C}$  et par la méthode RH (uniquement l'orbitale HOMO) à la température  $T = 195\text{ °C}$ .

### 4.3 Détermination de la température

#### a. Diagramme de fragmentation

Le moyen le plus simple d'obtenir la température est d'afficher le diagramme de fragmentation (« breakdown diagram »), représentant le ratio parent/fragment (P/F) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), sans aucune normalisation des données nécessaire. Les données expérimentales principales de TPEPICO se composent de distributions de TOF des ions, détectés en coïncidences avec des électrons de seuil, à différentes énergies de photons. À partir de celles-ci, nous pouvons construire un diagramme de fragmentation.

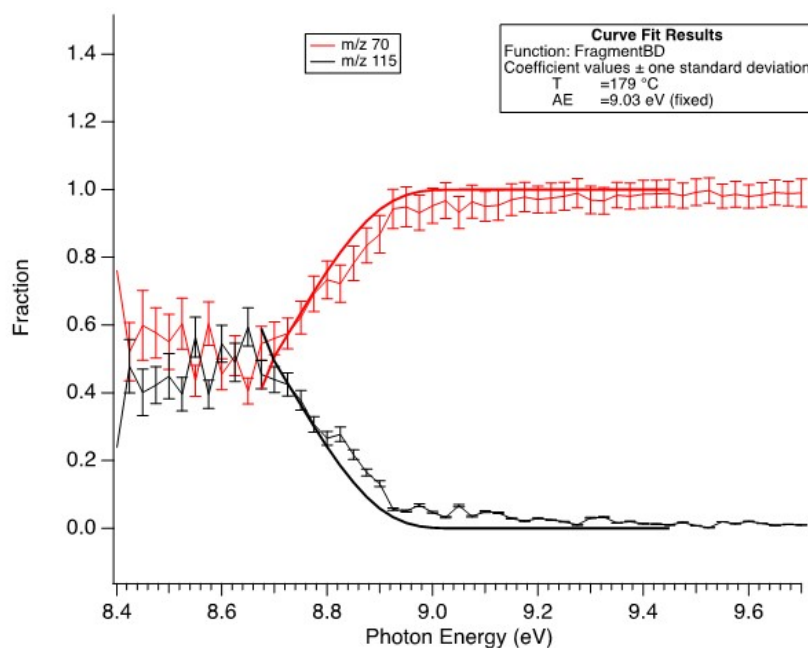
Le taux de fragmentation en fonction de l'énergie des photons peut être décrit à l'aide d'un modèle statistique supposant que tous les degrés de liberté internes sont thermalisés à la température  $T$ , et que l'énergie stockée dans ces modes peut circuler librement pour être utilisée, par exemple, pour exciter un mode particulier conduisant à la fragmentation. Le modèle suppose également que le taux de fragmentation est proportionnel au nombre d'états pouvant être peuplés dans l'état de transition<sup>147</sup>. Pour ce faire, l'approche de Baer et Haze<sup>148</sup> permet de déterminer la distribution d'énergie interne vibrationnelle (de type statistique) du neutre à partir de la modélisation des diagrammes de fragmentation pour qu'une température puisse être estimée. Les courbes de fit obtenues à partir des diagrammes de fragmentation pour les trois températures de vaporisation sont présentées sur les figures de 69 à 71.



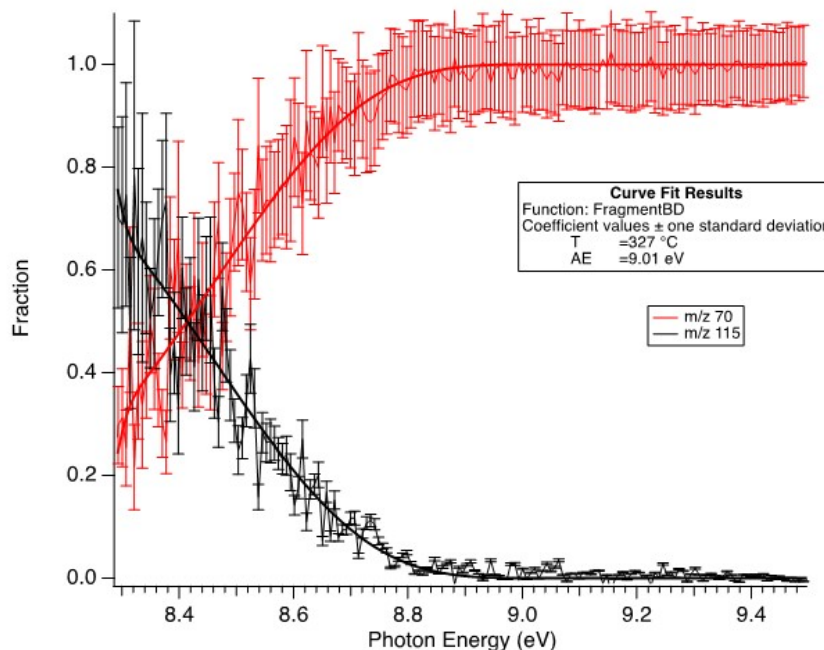
**Figure 69:** Courbes de fit à partir du diagramme de fragmentation de la proline enregistré avec le TD à la température de 142 ° C, montrant la dissociation de l'ion parent (noir) vers le fragment m/z 70 (rouge). Les



courbes pleines représentent l'ajustement au modèle statistique.



**Figure 70:** Courbes de fit à partir du diagramme de fragmentation de la proline enregistré avec le TD à la température de 220 ° C, montrant la dissociation de l'ion parent (noir) vers le fragment m/z 70 (rouge). Les courbes pleines représentent l'ajustement au modèle statistique.



**Figure 71:** Courbes de fit à partir du diagramme de fragmentation de la proline enregistré avec le four à la température de 210 ° C, montrant la dissociation de l'ion parent (noir) vers le fragment m/z 70 (rouge). Les courbes pleines représentent l'ajustement au modèle statistique.

S'il n'y avait pas d'énergie thermique (à 0 K), le diagramme montrerait un point anguleux situé à l'énergie d'apparition du fragment. L'énergie thermique diminue la pente

de la fonction et dans le cas des deux expériences TD, il est facile de voir laquelle a été réalisée avec un TD plus chaud (Figure 69 et 70). Il est également surprenant de constater que les expériences au four semblent être nettement plus chaudes que le TD le plus chaud (220 °C). Par exemple, 50% de Pro parent s'est fragmentée à 8.7 eV dans le cas de la température à 220 °C, tandis que pour le chauffage résistif, ce taux est atteint dès 8.42 eV.

Dans l'ajustement au modèle, la température T et l'énergie d'apparition à 0 K ( $AE_{0K}$ ) sont laissés « libres » (sauf dans le cas à TD 220 °C). La valeur de T= 111 °C a été extraite pour le TD à 142 °C avec une énergie d'apparition (à 0 K) de 9.03 eV pour le fragment m/z 70. Pour le four une valeur de T= 327 °C a été déduite avec une énergie d'apparition du fragment de 9.01 eV. Cependant, cette procédure d'ajustement n'était pas aisée pour les données avec le TD 220 °C, où la région plate de basse énergie du diagramme de fragmentation rend la convergence de l'ajustement plus difficile. Dans ce cas, la valeur  $AE_{0K}$  a été fixée à la valeur moyenne extraite du TD 142 °C et de celle du four, i.e.  $AE_{0K} = 9.02 \pm 0.01$  eV.

La table 4 regroupe les valeurs des températures obtenues avec cette méthode et l'énergie d'apparition du fragment m/z 70, reportée ici pour la première fois.

**Tableau 4 :** Extraction de la température et de l' $EA_{0K}$  pour les 3 méthodes de vaporisation

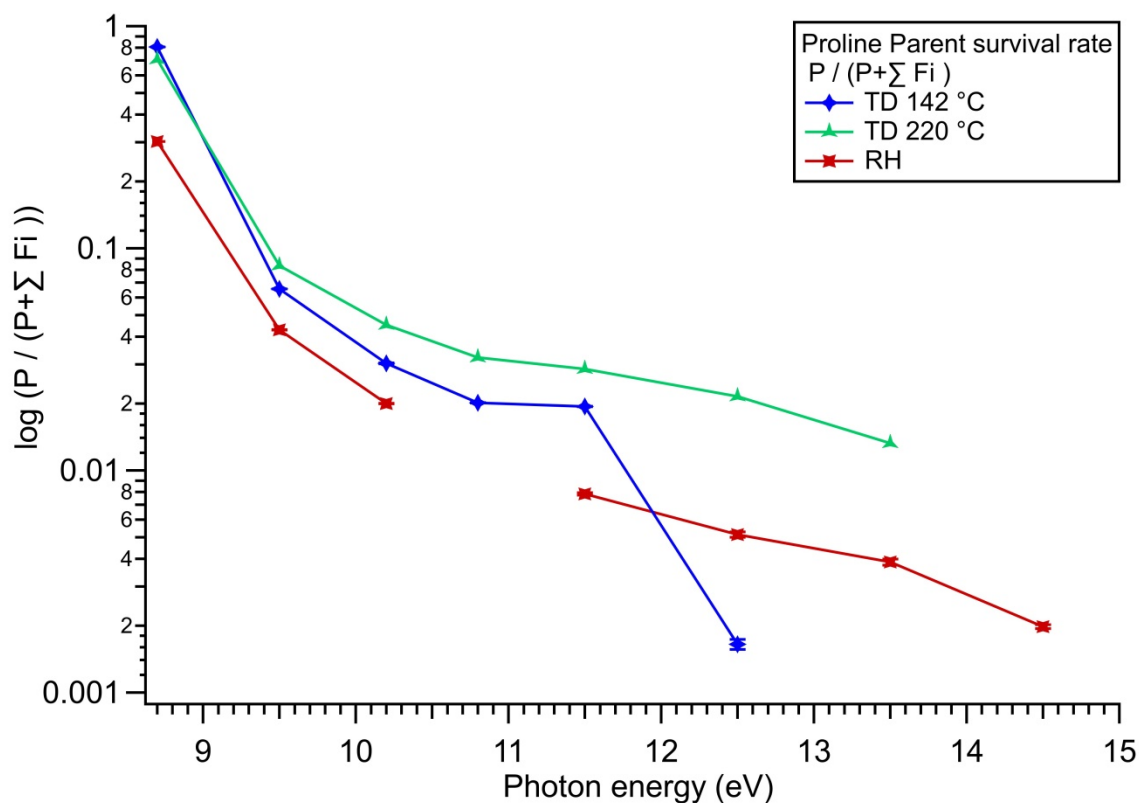
Méthode de vaporisation	Masse (m/z)	Température interne déduite (K)	Energie d'apparition déduite (eV)	Espèce
<b>TD 142°C (415 K)</b>	70	384	9.03	$[C_4H_8N]^+$
<b>TD 220 °C (493 k)</b>	70	452	NAN	$[C_4H_8N]^+$
<b>a. RH 195 °C (468 K)</b>	70	600	9.01	$[C_4H_8N]^+$

Dans le cas du TD à 142 °C (415 K), nous constatons que la température interne calculée par l'ajustement du diagramme de fragmentation (384 K) correspond à une valeur plus basse de 30 à 40 °C de celle à l'extrémité du TD, ce qui est comparable au cas de l'alanine<sup>94</sup><sup>109</sup>. Cette baisse de température pourrait être due au léger refroidissement du bout du TD, à cause de la sublimation ou à une faible expansion de la plume de Pro neutre. En revanche, la température extraite pour le chauffage résistif se situe à 600 K, bien au-dessus

de la température lue par le thermocouple du four (468 K). Elle est aussi conforme à nos prédictions, au vu de l'évolution de la forme du PES (HOMO), dans les 3 conditions de vaporisation. Il semble donc que la température lue par le thermocouple était plus froide que la température réelle à l'intérieur du four, sans doute à cause d'un mauvais contact thermique qui a donné de fait une température de consigne erronée au système de régulation thermique (PID). Le fait que l'on trouve une énergie d'apparition à 0 K ( $AE_{0K}$ ) identique pour TD<sub>142</sub> et RH nous donne confiance dans la modélisation, sachant tout de même que la méthode RH repose sur une expansion adiabatique, un milieu dont on sait qu'il n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins dans la suite nous considérons les 3 «températures» 384 K, 452 K et 600 K, comme représentatives des températures internes correspondant aux 3 types de vaporisation.

#### b. Ratio parent/fragment

Sur la figure 72, nous avons calculé le taux de survie du parent Pro ( $m/z$  115), par rapport aux fragments issus d'une ionisation dissociative ( $m/z$  70 et  $m/z$  43) en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ), pour les trois températures de chauffage.



**Figure 72:** Taux de survie du parent Pro ( $P$ ) de masse 115 par rapport aux fragments ( $F_i$ ) issus d'une ionisation dissociative avec  $\sum F_i = m/z 70 + m/z 43$ .

Le ratio est calculé sur les spectres TOF de Pro à chaque énergie de photon et à température fixe. A 8.7 eV, le taux de survie du parent dans le cas du four est moins élevé qu'avec le TD 220°C et le TD 142 °C, avec des ratios 0.3, 0.7, et 0.8 respectivement selon un comportement thermique classique avec  $T_{TD142} < T_{TD220} < T_{RH}$ .

Après à  $h\nu \geq 9.5$  eV, on peut ioniser les deux types de conformères, et donc il y'a un compromis entre :

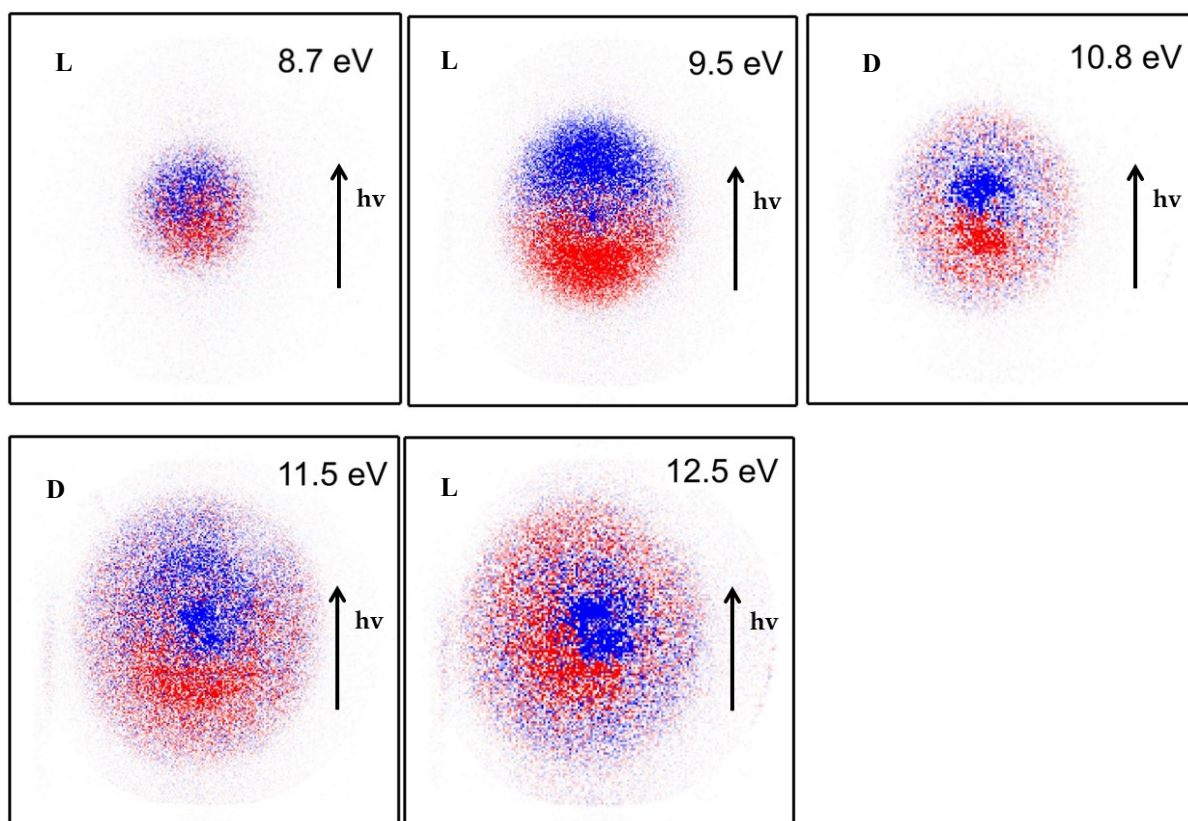
- ✓ Le comportement « normal » : T augmente  $\rightarrow$  P/F diminue.
- ✓ Le comportement « spécial » de Pro : Si T augmente on peuple plus le conformère C/D qui est le plus stable et donc P/F augmente.

Ceci explique que pour  $h\nu \geq 9.5$  eV, on trouve un ratio P/F maximal pour la température intermédiaire (cf Figure 72).

## 5 PES et PECD expérimentaux

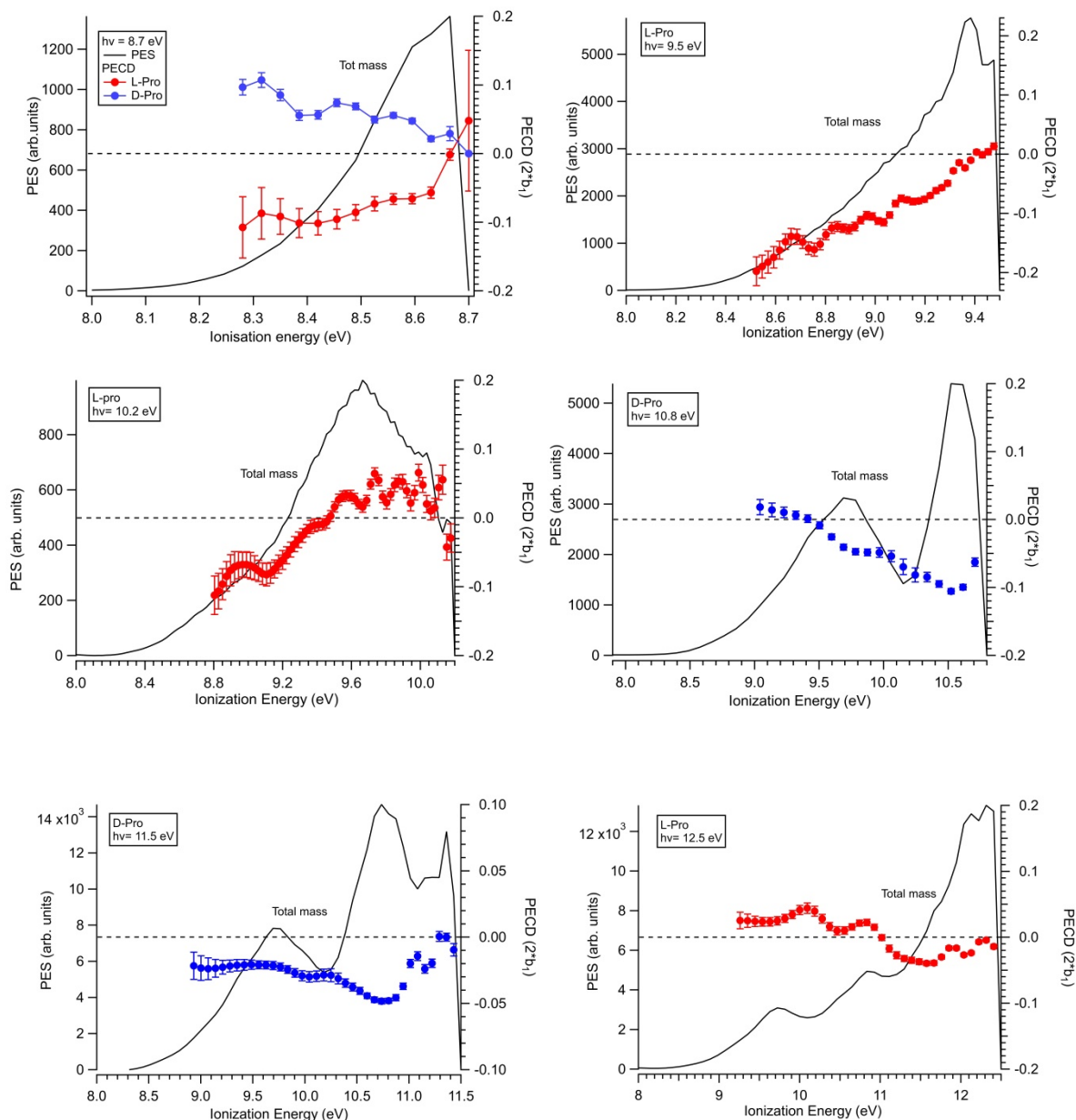
### 5.1 Effet du changement de l'énergie de photon

Pour les deux méthodes de vaporisation, le PECD a été mesuré à des énergies de photons fixes en alternant la lumière polarisée circulairement droite et gauche selon notre méthode habituelle<sup>83</sup>, pour les énantiomères L et D de Pro sur une large gamme d'énergie de photons. Les différences d'images brutes des photoélectrons entre les deux polarisations du rayonnement RS (LCP-RCP) sont présentées sur la figure 73 montrant clairement l'asymétrie avant/arrière dans la distribution angulaire des photoélectrons (PAD) de Pro, par rapport à l'axe de propagation de la lumière.



**Figure 73:** Images de différence (LCP-RCP) brutes de D et L proline enregistrées aux énergies de photons variant entre  $h\nu= 8.7-12.5$  eV, filtrées sur tous les ions liés à Pro (Méthode TD142).

La figure 74 montre les spectres de photoélectrons (PES) et les PECD mesurés expérimentalement pour les deux énantiomères (L et D) de Pro en fonction de l'énergie d'ionisation, obtenues pour différentes énergies de photons allant de 8.7 eV à 12.5 eV, avec la méthode du TD à  $T = 142^\circ\text{C}$ . Les cercles rouges et bleus correspondent aux PECD ( $2*b_1$ ) de L-Pro et D-Pro respectivement.

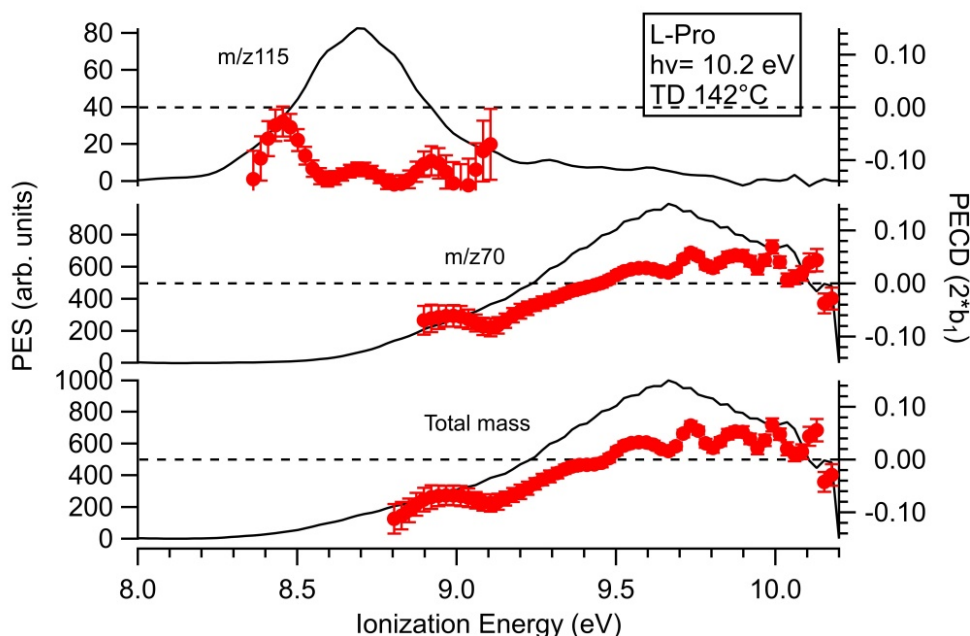


**Figure 74:** Mesures expérimentales de PECD et PES sur les deux énantiomères de proline D (courbe bleue) et L (courbe rouge), produites par le TD à 142 °C, et obtenus en coïncidence avec le parent et les fragments ( $m/z$  115 +  $m/z$  70) pour différentes énergies de photons.

Les PES de Pro montrent une double structure entre les énergies 8 et 11 eV qui correspondent aux orbitales HOMO et HOMO-1 comme nous l'avons vu dans les positions des pics (cf Tableau 3). A 8.7 eV, nous avons enregistré le PECD des deux énantiomères L et D, qui montrent une claire antisymétrie dans le signe du  $b_1$  avec une magnitude de l'ordre de 10 %. Cette valeur change en changeant l'énergie de photon et dépend clairement des orbitales. On retrouve ici les caractéristiques fondamentales du PECD.

Au-delà de 11.5 eV, le PES révèle une troisième structure centrée (un épaulement) à 11.7

eV qui est l'orbitale HOMO-2, puis une quatrième structure pointant à 12 eV, l'orbitale HOMO-3. Le PECD atteint des valeurs très intenses (jusqu'à 18 % à 9.5 eV), avec une dépendance claire avec l'énergie d'ionisation, c'est-à-dire de l'orbitale de départ (HOMO vs HOMO-1), mais également dans une orbitale donnée pour différents conformères. Cet effet spectaculaire est plus visible ci-dessous (Figure 75) pour le cas à 10.2 eV.



**Figure 75:** PECD et PES de L-proline enregistrées à 10,2 eV avec la méthode TD à TTD = 142 °C avec filtrage sur le parent ( $m/z$  115) et le fragment ( $m/z$  70).

La figure 75 montre une tendance différente pour le paramètre dichroïque  $b_1$  sur l'orbitale HOMO (énergie d'ionisation entre  $\sim 8.3$  eV et  $\sim 10$  eV) visible le long du PES filtré sur la masse totale, avec une valeur négative élevée jusqu'à 9.4 eV et une valeur positive, et plus faible, au-dessus. Ces valeurs de  $b_1$  correspondent aux différents types de conformères de Pro. En particulier, le pic centré autour de 8.7 eV conduisant à l'ion parent intact  $m/z$  115, correspond à l'ionisation du conformère de type I, tandis que le second pic large centré autour de 9.6 eV et conduisant à un ion fragment ( $m/z$  70), correspond au conformère de type II.

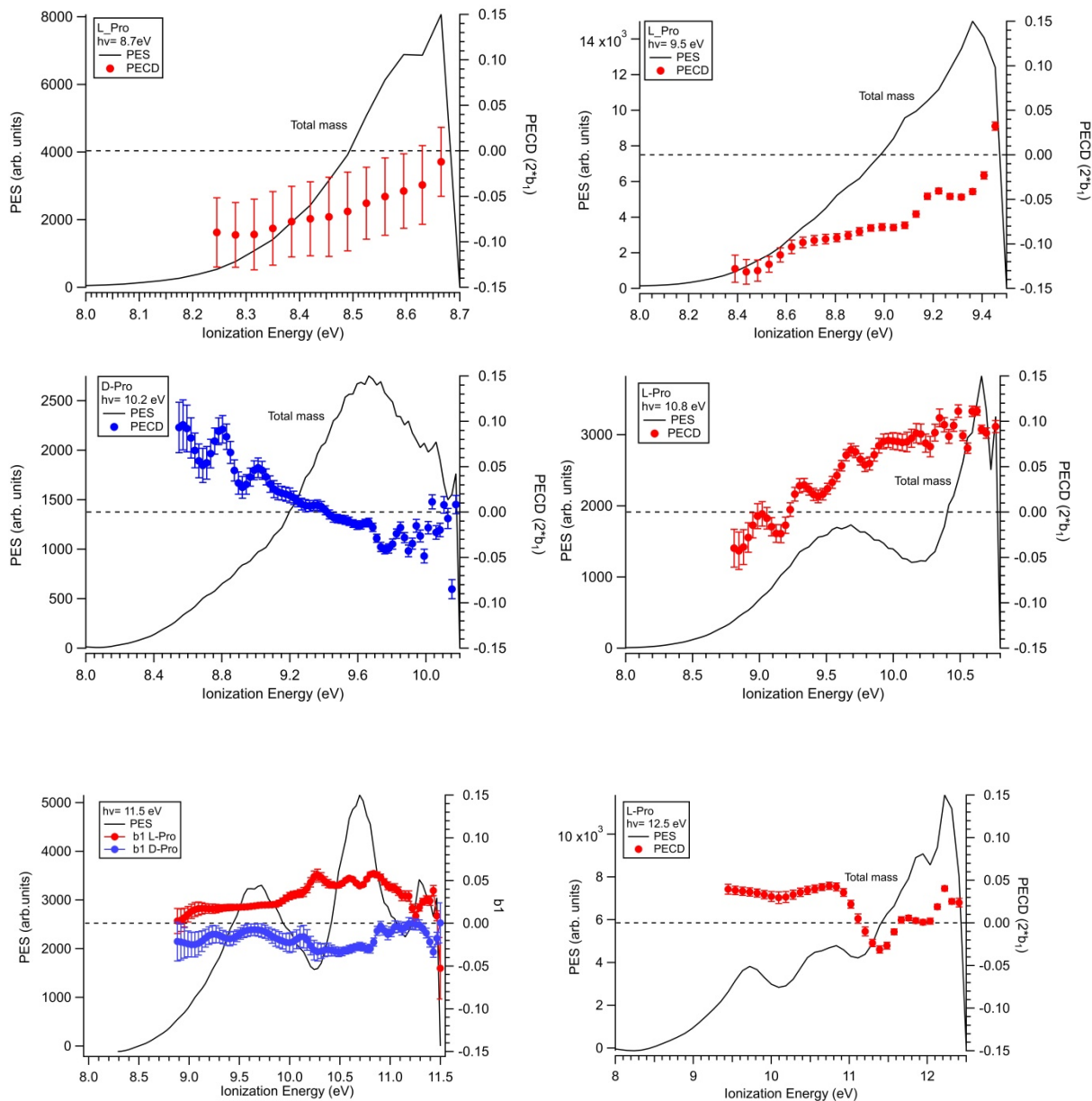
## 5.2 Effet du changement de la température

### 5.2.1 Méthode du TD à 220 °C

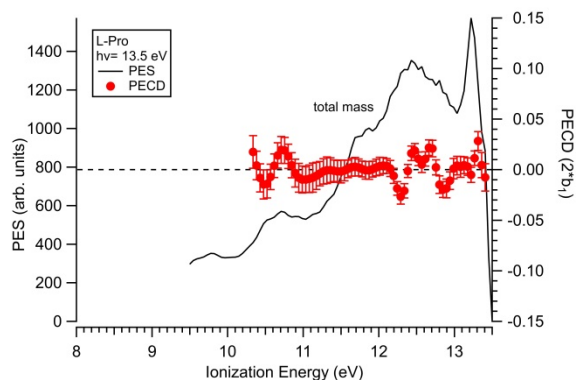
Afin de faire varier la population de Boltzmann des conformères de Pro naissant, nous



avons augmenté la température du TD jusqu'à 220°C, et nous avons recueilli plus de données pour différentes énergies de photons pour les deux énantiomères L/D Pro allant de 8.7 à 13.5 eV (cf Figure 76).







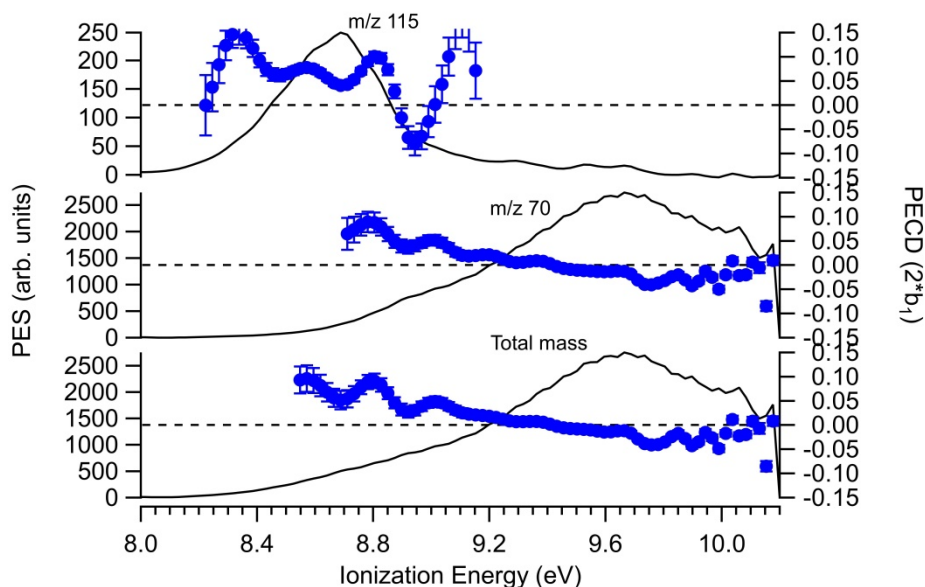
**Figure 76:** PECD et PES de la D/L proline produite par le TD filtrés sur la masse totale (parent + fragment) pour différentes énergies de photons et une température  $T = 220$  °C. Notons que les couleurs rouge et bleu de la courbe de PECD se réfèrent aux énantiomères de type L et D respectivement.

Les courbes de PES obtenues avec le TD à  $T = 220$  °C montrent un clair effet de température par comparaison avec le TD à  $T = 142$  °C. Cet effet se manifeste par le déplacement de l' $IE_{ad}$  d'environ 0,1-0,2 eV vers les énergies plus basses, effet déjà vu sur le TPES. Il y a aussi un changement de forme dans le PES dû au changement de la distribution conformationnelle lorsque nous augmentons la température (Ex épaulement vers 8.8 eV).

Nous notons surtout un changement dans les valeurs et la magnitude du paramètre dichroïque  $b_1$  par rapport au TD à  $T = 142$  °C (Nous y reviendrons plus loin).

Un effet miroir est observé dans les paramètres dichroïques  $b_1$  entre les deux énantiomères L et D à 11.5 eV montrant l'inversion d'asymétrie quand nous changeons d'énantiomère, ce qui atteste de la qualité satisfaisante de nos données. A noter que la magnitude de  $b_1$  plus faible pour le D-Pro est due à une contamination résiduelle de L-Pro sur le TD (pas correctement nettoyé).

Nous avons enregistré le PECD de la D-proline à 10.2 eV (cf Figure 77), où les données d'images électroniques ont également été filtrées en masse sur le parent ( $m/z$  115), sur le fragment ( $m/z$  70) ainsi que sur la masse totale. A cette énergie de photon, le PECD de Pro semble sensible à la température, par rapport à la mesure précédente enregistrée avec le TD à 142 °C (cf Figure 75).

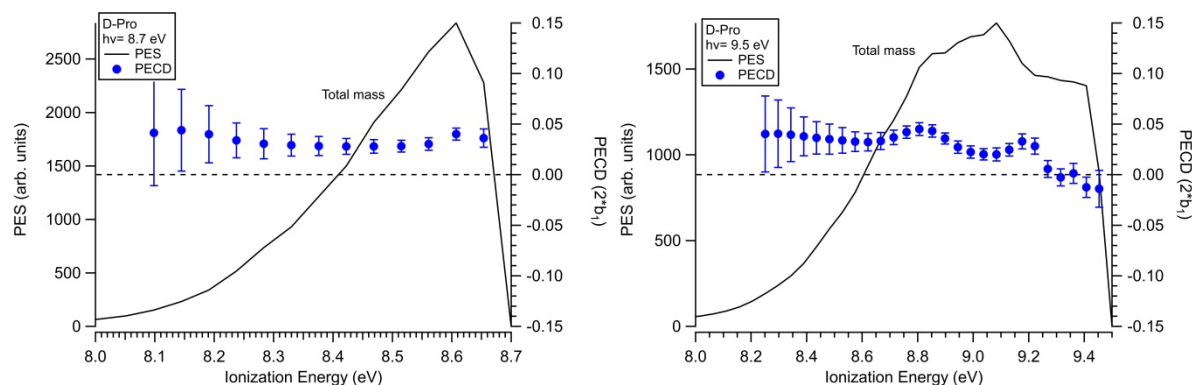


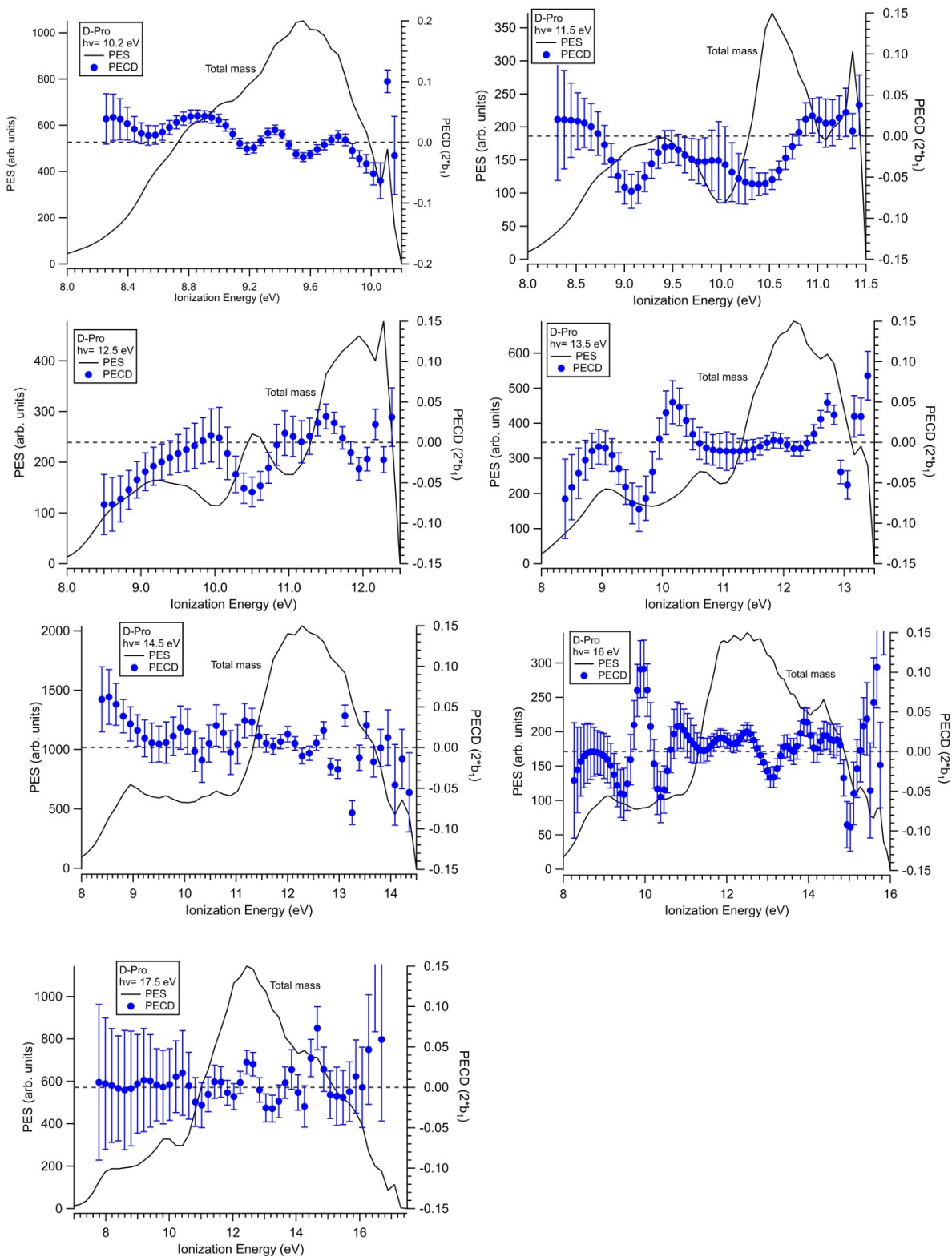
**Figure 77:** PECD et PES de D-proline enregistrées à 10.2 eV avec la méthode TD à TTD = 220 °C avec filtrage sur le parent (m/z 115) et le fragment (m/z 70) et sur la masse totale (parent + fragment).

C'est notamment le cas du parent, dont le PECD présente une intensité plus faible qu'avec le TD 142 °C (6 % vs 12 %), que nous attribuons à un changement de la population des conformères présents dans le jet. Ce résultat sera rationalisé plus loin par comparaison avec des calculs CMS-X $\alpha$ .

### 5.2.2 Méthode RH

Dans le cas du four, les PES et les PECD de la D-proline ont été enregistrés sur un plus grand domaine spectral s'étendant de 8.7 eV jusqu'à 17.5 eV (cf Figure 78).

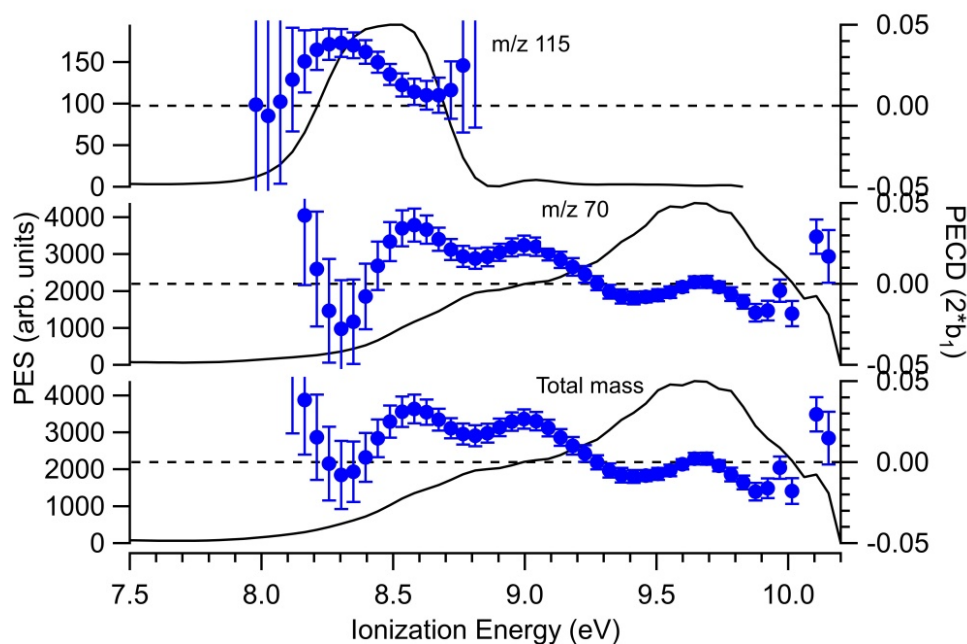




**Figure 78:** PECD et PES de la D-proline produite par la méthode RH pour différentes énergies de photons allant de 8.7 à 17.5 eV, filtrés sur la masse totale (parent + fragment).

Un effet de température clair est perceptible sur la forme des PES (ex épaulement vers 8.8 eV à 10.2 eV) et sur le profil du PECD avec la méthode RH, que nous pouvons comparer avec les deux cas du TD. Sur la figure 79, la courbe de PES obtenue par la méthode RH à  $h\nu = 10.2$  eV, filtrée sur la masse du parent  $m/z$  115, a un maximum décalé d'environ 0.2-

0.3 eV vers les énergies plus basses par comparaison avec le TD à  $T = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ainsi qu'une forme différente. L' $IE_{ad}$  diminue quand  $T$  augmente et la fragmentation a lieu plus tôt qu'avec les deux TD (i.e. il n'y a plus de parent à  $h\nu > 8.7\text{ eV}$ ), ce qui montre que même les conformères C/D deviennent en partie instables dès que la population vibrationnelle dans le cation augmente.



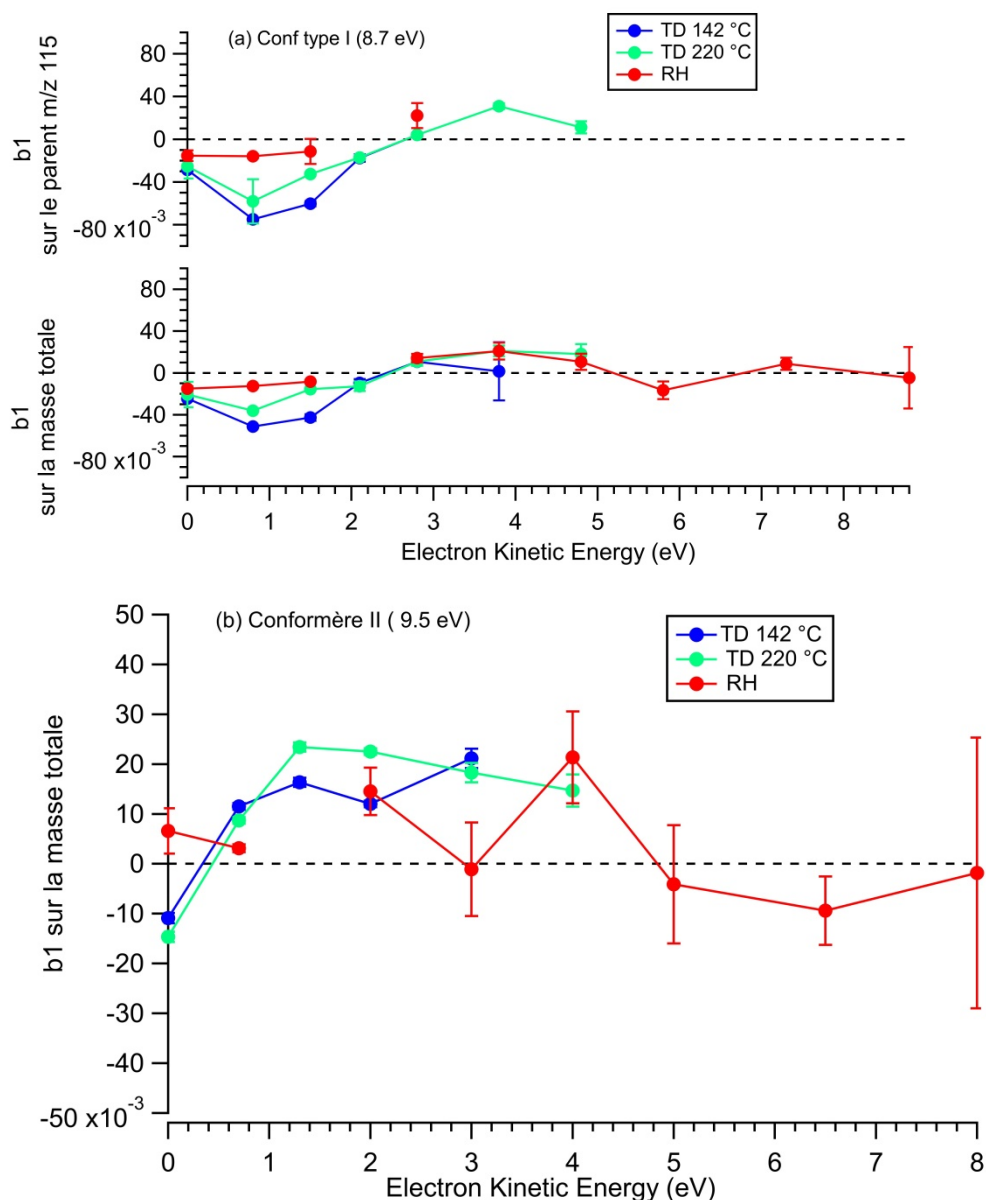
**Figure 79:** PECD et PES de la D-proline enregistrés à 10.2 eV avec la méthode RH avec filtrage sur le parent ( $m/z\ 115$ ) et le fragment ( $m/z\ 70$ ).

Ce changement se reflète également sur la courbe de PECD ( $2*b_1$ ), montrant clairement une tendance bimodale avec des valeurs absolues de  $b_1$ , plus faibles que celle obtenus avec les deux TDs, i.e. 12% à  $h\nu = 10.2\text{ eV}$  avec le TD à  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$  et 6 % avec le TD à  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  à une valeur moyenne de l'ordre de 2-3 % avec la méthode RH. Ces variations vont être exploitées plus loin pour rationaliser les valeurs de PECD spécifiques aux conformères.

### 5.2.3 Synthèse expérimentale : fit Gaussien

Afin de séparer les contributions des pics congestionnés aux  $b_1$ , nous filtrons les données expérimentales sur la masse totale (parents + fragments), et les  $b_1$  expérimentaux sont extraits à l'aide d'un fit Gaussien multi-pic conduisant à une moyenne pondérée par le PES sur toute la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande étudiée.

Etant donné que le conformère I (IE = 8.7 eV) se manifeste essentiellement dans la voie du parent ( $m/z$  115) et que le conformère II (9.5 eV) se manifeste dans la voie du fragment ( $m/z$  70), nous avons également filtré sur la masse  $m/z$  115 (cf Figure 80 (a)) afin de comparer la tendance et les valeurs de  $b_1$  correspondant à chaque bande et en extraire un  $b_1$  spécifique au type de conformère à l'aide de la variation de température.



**Figure 80:** Fit gaussien du  $b_1$  expérimental (orbitale HOMO uniquement) des conformères de type (a) I (C/D) et (b) II (A/B) respectivement, sur une large gamme d'énergie de photon allant de 8.7 eV à 17.5 eV pour L-Pro (on a inversé les data de D-Pro). Les données expérimentales sont filtrées sur la masse totale (parent + fragment), ainsi que sur le seul parent ( $m/z$  115).

La figure 80 (a) montre une dépendance forte des  $b_1$  correspondant aux conformères de

type I, avec T, notamment dans la gamme 0-2 eV, avec une baisse de l'asymétrie quand T augmente. Ainsi sur la courbe filtrée sur le parent, à KE= 1.5 eV (i.e.  $h\nu= 10.2$  eV),  $b_1$  prend la valeur de -0.06 (PECD= 12 %) avec le TD à la température 142 °C (courbe bleu), et diminue quand nous passons au TD à 220 °C (courbe verte) où le  $b_1= -0.032$ , et atteint une valeur de l'ordre -0.011 avec le four qui paraît plus chaud que le TD le plus chaud. Ce résultat est pertinent pour le scénario astrophysique (nous reviendrons sur ce résultat plus loin), et indique une dépendance du PECD avec la température, probablement liée au changement de la population relative de Boltzmann des conformères de type I (C vs D). On constate que le filtrage en masse et la déconvolution via le multi fit « toute masse » donne des tendances très similaires (en fonction de T et de KE) mais des asymétries globalement moins intenses. La valeur max de toute l'étude passant de 15 % à 10 % à  $h\nu= 9.5$  eV (KE= 0.8 eV) selon le filtrage du parent vs toute masse. De plus avec l'augmentation de la température, le filtrage sur le parent ne sélectionne pas la même région du PES et donc pas la même KE et c'est de plus en plus le cas lorsque la température augmente. Cela peut induire un effet de KE dans la moyenne du PECD, comme déjà vu dans Ala<sup>137</sup> ce qui peut expliquer le changement de  $b_1$ . De plus, il a été démontré que le PECD est dans certains cas purement dépendant de la vibration<sup>95 198 199</sup>, une rupture de l'approximation de FC, de sorte que l'inclusion ou non de la partie à haute énergie de liaison du PES du conformère de type I excitée vibrationnellement peut affecter la valeur moyenne de  $b_1$  extraite. Par ailleurs on atteint ici peut être les limites de la méthode de déconvolution dans le cas difficile d'un pic peu intense (Conf I) vs un autre plus intense (Conf II).

Dans la suite on considérera par soucis de cohérence les valeurs données par la déconvolution multi-fit toute masse. Pour le conformère II (IE= 9.5 eV), nous avons filtré sur la masse totale. A KE= 0 et 0.7 eV,  $b_1$  augmente en magnitude en allant du four au TD 142 comme pour les conformères de type I. Pour le reste, la dépendance en T est moins nette. Le PECD max est de l'ordre de 4 % à 6 % pour ce type de conformère (II), plus faible que pour Conf I.

Les valeurs expérimentales de  $b_1$  (extrait du fit gaussien sur la masse totale) associées à

l'orbitale HOMO de la L-proline en fonction de l'énergie cinétique seront comparées aux valeurs calculées (cf plus loin), obtenues en appliquant une distribution de Boltzmann des conformères en considérant les trois températures du Fit du TPEPICO.

## B - PECD : Comparaison Expériences/ Théorie

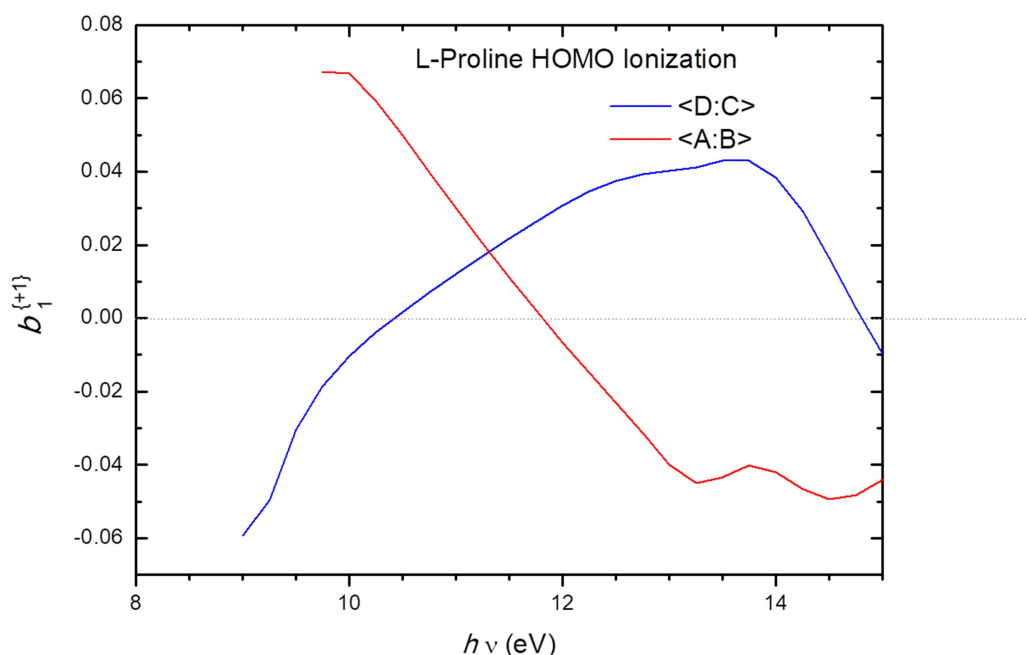
La description de biomolécules souples tel que la proline (existence de nombreux conformères) est aussi un défi de modélisation. Nous avons procédé à une modélisation des observables de la PI (notamment  $\sigma$  et  $b_1, b_2$ ), utilisant la méthode de diffusion CMS- $X\alpha$  décrite dans le chapitre précédent. Les fonctions d'ondes de l'électron ont été calculées dans les deux états, initial et final, mais avec des ensembles de bases d'harmoniques sphériques ( $l_{\max}$ ) différentes (plus large dans le continuum) (cf Tableau 5).

**Tableau 5 :** Bases d'harmoniques sphériques pour les calculs CMS- $X\alpha$  dans les états initial et final pour les quatre conformères de Pro.

$l_{\max}$ (état initial)		
Outer sphere	C, N, O	H
7	4	3
$l_{\max}$ (état final)		
Outer sphere	C, N, O	H
18	7	6

Afin de comparer les résultats expérimentaux avec ceux calculés à l'aide de CMS- $X\alpha$ , nous procédons à une analyse du PECD par type de conformère. Ceci est possible en effectuant une moyenne de Boltzmann pour obtenir les abondances de chaque conformère et de rationaliser les  $b_1$  spécifiques à l'aide des variations de température. En retour, nous verrons que l'intercomparaison Expérience/Théorie nous permettra d'affiner notre compréhension du paysage conformationnel de la proline.

Les profils de  $b_1$  des deux types de conformères : type I (C/D) et II (A/B) de l'orbitale HOMO de la L-proline calculés dans cette thèse par CMS- $X\alpha$  en moyennant sur les deux paires de conformères, et en prenant l'ordre de stabilité que nous avons calculé à 0 K par B3LYP, est montré sur la figure 81.



**Figure 81:** Le paramètre dichroïque  $b_1$  moyenné (avec poids identiques) spécifique de L-Pro au deux types de conformères I (C/D) et II (A/B) calculé par CMS- $X\alpha$  en prenant l'ordre de stabilité calculé dans cette thèse par des calculs de type B3LYP à la température 0 K.

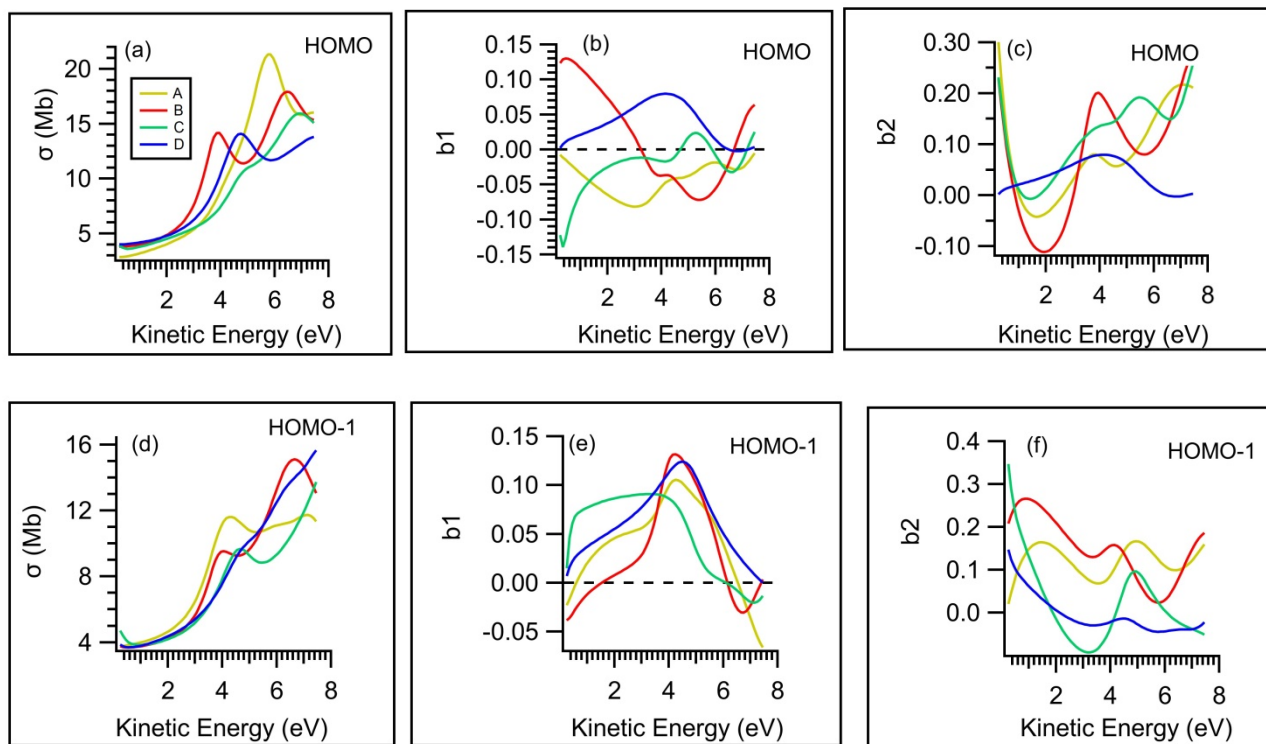
La figure 81 montre de façon globale le  $b_1$  spécifique aux conformères calculé par CMS- $X\alpha$  à 0 K, sans considérer la température réelle à l'intérieur de la chambre d'ionisation. Les deux profils affichent des tendances très différentes à 0 K, qui confirment la dépendance du PECD avec la conformation. Il est intéressant de constater un quasi énantiomorphisme conformationnel entre les paires A/B et C/D qui diffèrent par l'orientation du groupement COOH autour de l'axe  $C_2...C_7$  (cf Figure 55 et 62). Un tel effet a déjà été observé dans le 1,3 Butadiol<sup>200</sup> où l'orientation des deux rotamère OH donne lieu à un pseudo-énantiomerisme conformationnel pour une même configuration absolue.

A l'aide de la détermination de la température expérimentale, nous pourrions corriger ce profil de  $b_1$  en prenant en compte le poids des sections efficaces partielles de



photoionisation de chaque conformère calculé par CMS- $X\alpha$ , ainsi que les températures réelles de l'expérience qui donnent l'abondance des conformères présents à ces températures.

Les figures 82 (a, d) montrent les sections efficaces partielles associées aux orbitales les plus externes HOMO et HOMO-1 calculées par la méthode CMS- $X\alpha$  pour les quatre conformères de proline. Elles dépendent clairement de l'orbitale et des conformères. A noter, une résonance de forme entre KE= 4 eV et KE= 7 eV d'énergie cinétique sur l'orbitale HOMO assez marquée pour les conformères A et B (nous reviendrons sur cette remarque plus loin).



**Figure 82:** (a) Section efficaces partielles de photoionisation  $\sigma$  des quatre conformères de Pro dans l'orbitale HOMO et (b) les  $b_1$  correspondants et (c) les  $b_2$  correspondants (d) les sections efficaces partielles de photoionisation  $\sigma$  des quatre conformères de Pro dans l'orbitale HOMO-1 et (e) les  $b_1$  correspondants, et (f) les  $b_2$  correspondants, relatifs à l'énantiomère L-Pro obtenus par des calculs CMS- $X\alpha$ .

Les figures 82 (b, e) montrent les variations du paramètre dichroïque  $b_1$  correspondant aux quatre conformères de Pro pour l'orbitale HOMO et HOMO-1 respectivement, conformément aux calculs CMS- $X\alpha$ . Nous notons une très forte sensibilité du PECD aux différents conformères, bien plus marquée que pour les sections efficaces et le paramètre

$b_2$ , en particulier pour l'orbitale HOMO. On remarque un pseudo énantiomerisme spectaculaire quasi-parfait entre A et D qui ne diffèrent que par l'orientation de COOH (même géométrie du « ring puckering») et l'orientation de la liaison N...H. Le pseudo énantiomerisme est aussi visible sur la comparaison B/C. Ainsi, au vu de ces calculs pour Pro, il semble que la chiralité soit plus déterminée par l'énantiomerisme conformationnel que configurationnel comme dans le cas du 1, 3 Butanediols<sup>200</sup>. A noter que cet effet n'est observé que pour l'orbitale HOMO, localisée sur l'atome N et n'est donc pas impliqué dans le changement d'orientation COOH associé aux changements A  $\leftrightarrow$  D et B  $\leftrightarrow$  C, et non pour l'orbitale HOMO-1 localisée sur les paires non liantes d'oxygène du groupe carbonyle.

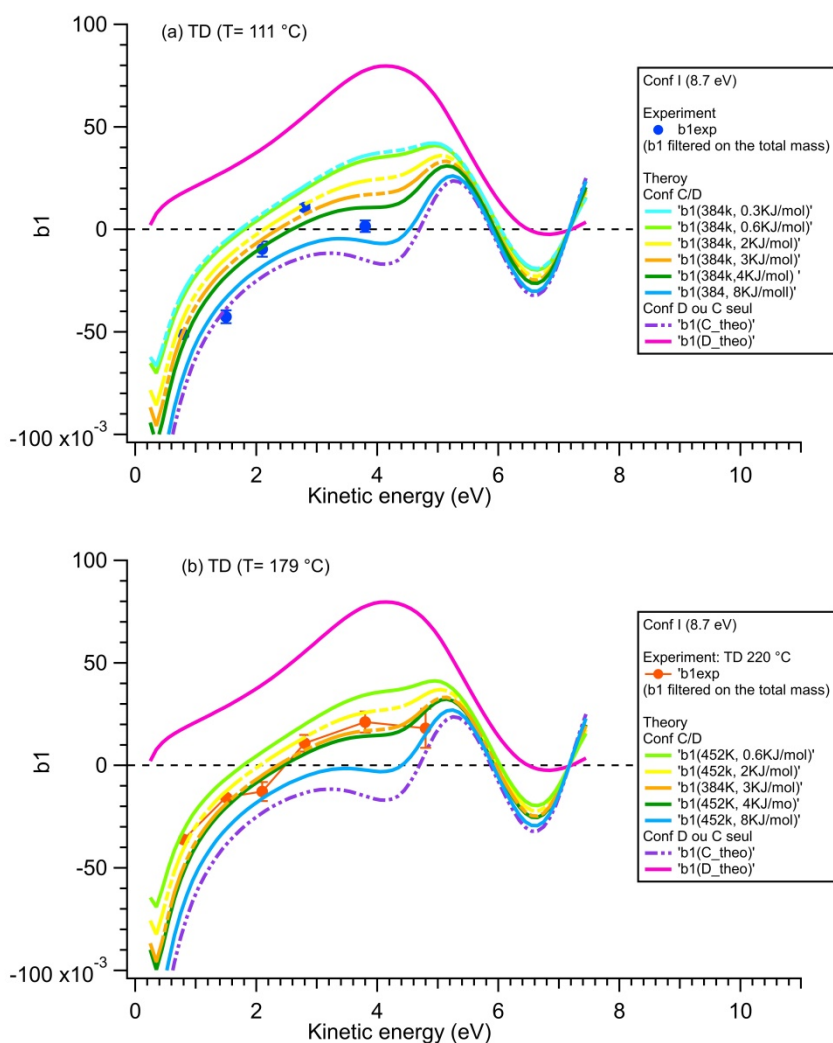
Afin de comparer avec les résultats expérimentaux, nous devons effectuer une moyenne de Boltzmann pour obtenir également les abondances de chaque conformères à l'aide des variations de température (TD 142°C, TD 220°C, et RH 190 °C). De ce fait, afin de sortir les  $b_1$  spécifiques des deux types de conformères, la valeur moyenne de  $b_1$  sera pondérée par les sections efficaces et l'abondance de différents conformères présents dans la bande étudiée à ces températures. Les températures vibrationnelle prises en compte dans les distributions conformationnelles de Boltzmann sont celles extraites du fit des diagrammes de fragmentations (cf A.4.3) :  $T = 111^\circ\text{C}$  pour les résultats obtenus avec le TD à 142 °C,  $T = 179^\circ\text{C}$  pour ceux avec le TD à 220 °C, et  $T = 327^\circ\text{C}$  pour le four à 195 °C.

D'abord, nous avons calculé le paramètre dichroïque du Conf I (C/D) (bande centrée à 8.7 eV) pondéré par les sections efficaces partielles et les populations des conformères présents dans cette bande à ces températures, en considérant l'ordre de stabilité calculé dans cette thèse entre les sous géométries C et D (i.e. D plus stable que C) ainsi que l'ordre inverse (i.e. C plus stable que D). La première constatation que nous avons sortie de ces résultats est l'inversion de l'ordre de stabilité entre les conformères C et D par rapport aux résultats obtenus par nos calculs. En effet, les courbes expérimentales concordent mieux avec la théorie quand l'ordre de stabilité donné par nos calculs est inversé, i.e. si nous considérons que C est plus stable que D et non pas l'inverse. Ce qui reste possible compte

tenu de la petite différence d'énergie calculée entre C et D dans ce travail et dans les travaux antérieurs<sup>172</sup>, qui ne montre pas de consensus sur l'ordre de stabilité C vs D, et de la précision limitée des calculs (quelques kJ/mol).

A la Température du fit ( $T_{\text{fit}} = 384 \text{ K}$ ) correspondant au TD 142 °C, l'écart énergétique calculé par B3LYP est de l'ordre de 0.3 kJ/mol. Nous sommes partis de cette valeur en considérant le nouvel ordre de stabilité entre C et D et en montant jusqu'à 4 kJ/mol d'écart, afin de trouver le meilleur accord possible entre l'expérience et la théorie.

Il est intéressant de constater que les courbes expérimentales concordent bien avec les courbes théoriques, quand l'écart énergétique entre C et D varie entre 2kJ/mol et 4kJ/mol à cette température (cf Figure 83 (a))



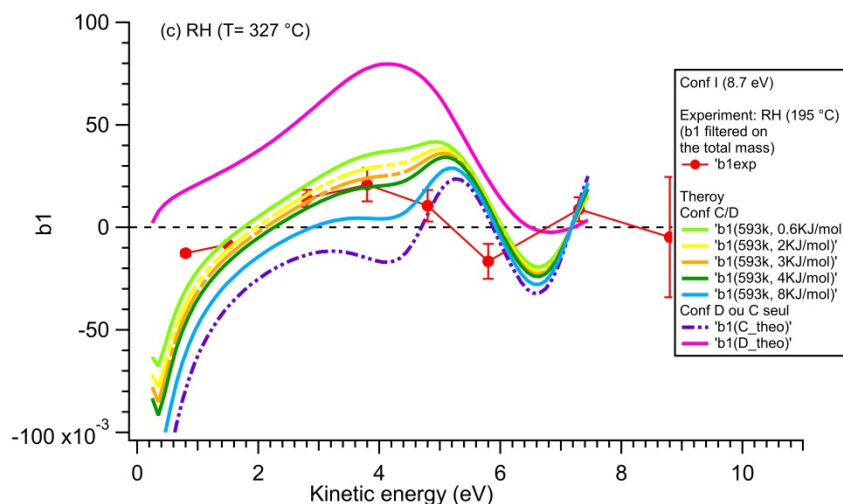


Figure 83: Comparaison entre les  $b_1$  expérimentaux du conf (I) sur l'orbitale HOMO filtré sur la masse totale (parent + fragment), obtenus avec les deux méthodes de TD et la méthode RH, et ceux calculés par CMS- $X\alpha$ , aux températures de fit correspondantes (111 °C, 179 °C, 327 °C).

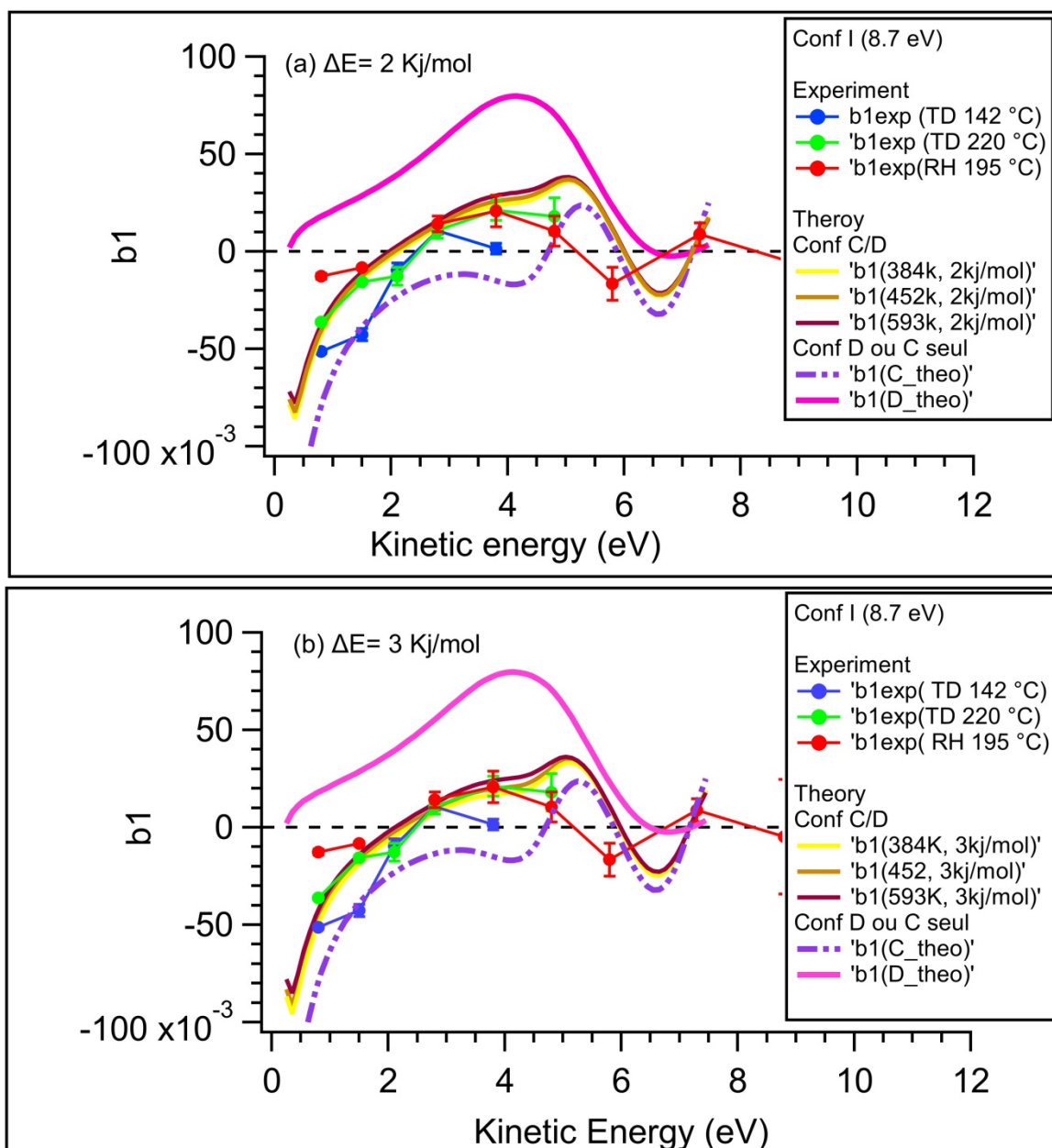
De même, à la température  $T_{\text{fit}} = 452$  K correspondant au TD 220 °C, l'écart énergétique que nous avons calculé théoriquement est de 0.6 kJ/mol, et l'accord entre expérience et la théorie est très bon quand ce dernier varie entre 2kJ/mol et 4kJ/mol (cf Figure 83 (b)). Pour le cas du four (cf Figure 83 (c)), à la  $T_{\text{fit}} = 593$  K, les résultats expérimentaux et théoriques concordent très bien jusqu'à 4.8 eV d'énergie cinétique (KE), avec un écart énergétique entre C/D variant entre 0.6 kJ/mol et 4 kJ/mol. Au-delà de 5 eV, le signe du  $b_1$  change avec des oscillations présentes aussi dans la courbe calculée.

Par suite, pour les trois températures utilisées, nous notons, globalement, un accord satisfaisant obtenu pour un écart énergétique entre C et D de l'ordre de  $\sim 3$  KJ/mol, et nous tendons vers un  $b_1$  moyen du Conf I dominé par la population du conformère le plus stable C quand cet écart augmente, et quand T diminue.

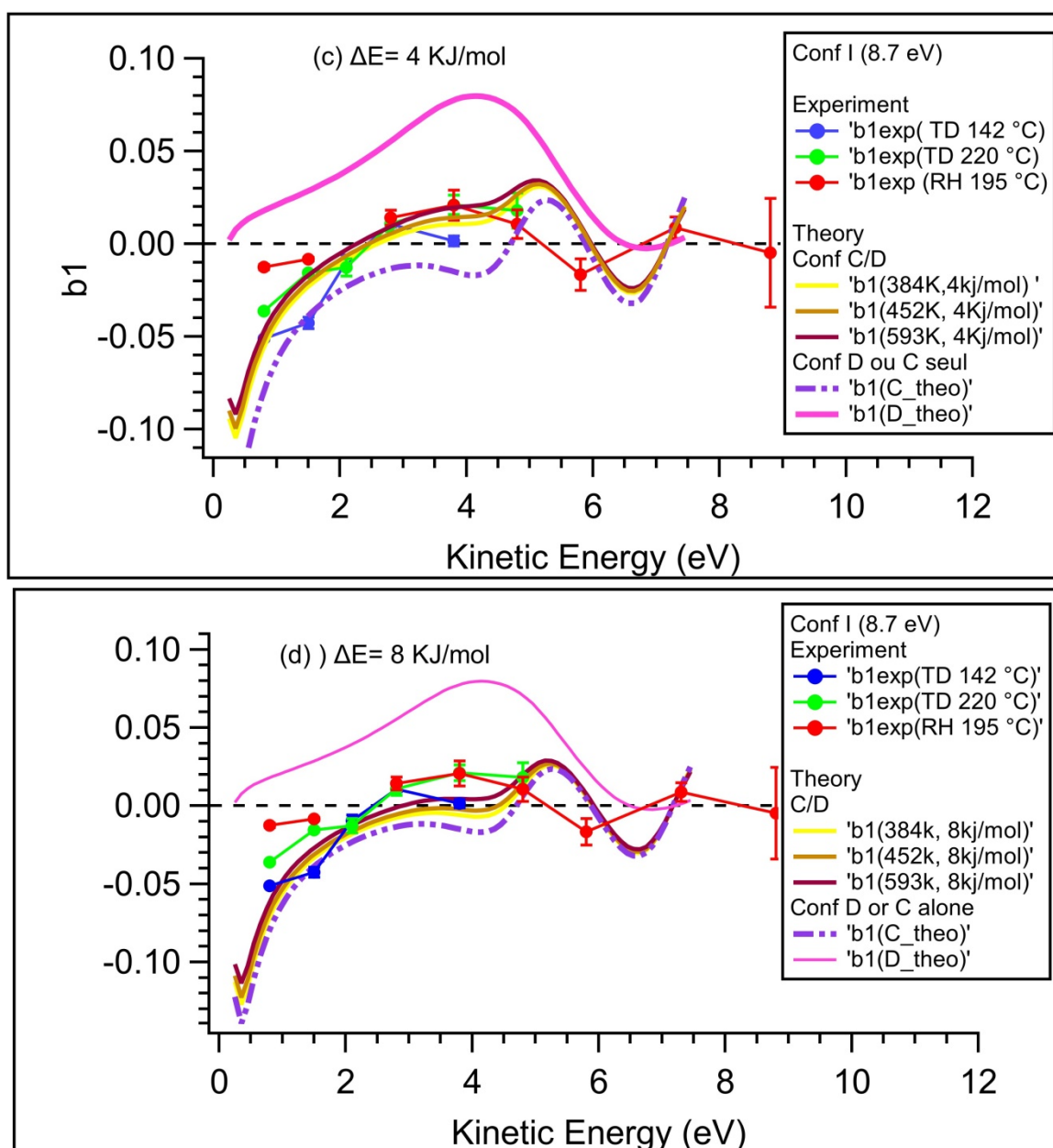
Une autre façon de reagrder ces résultats est de voir l'effet de la température sur la population des conformères C/D quand l'écart énergétique reste fixé. Ainsi, nous avons comparé les  $b_1$  expérimentaux avec ceux calculés (en considérant la population des conformères calculée aux températures du fit, tout en maintenant l'écart énergétique entre les deux sous géométries (C, D) fixe) en observant l'effet de la variation de température sur les profils de  $b_1$ . L'écart énergétique a été fixé à chaque fois sur une valeur bien déterminée pour les trois températures du fit ( $\Delta E = 2$  kJ/mol,  $\Delta E = 3$  kJ/mol,  $\Delta E = 4$  kJ/mol,  $\Delta E = 8$

kJ/mol) (cf Figure 84, 85), et les courbes expérimentales à différentes températures correspondantes au conformère de type I (C/D) sont superposées avec celles théoriques pondérées par les sections efficaces et la population des conformères aux températures du fit.

L'accord obtenu entre les courbes théoriques et expérimentales est très bon pour les trois écarts suivants  $\Delta E = 2$  kJ/mol,  $\Delta E = 3$  kJ/mol et  $\Delta E = 4$  kJ/mol, montrant l'effet de la température sur l'intensité du PECD dans le bon ordre ce qui ne serait pas le cas si on avait considéré D plus stable que C. L'accord est particulièrement satisfaisant pour un écart énergétique entre C et D de l'ordre de 3 kJ/mol, et nous tendons vers un  $b_1$  moyen qui tend vers des valeurs plus positives à cause de la population du conformère le moins stable D quand la température augmente.



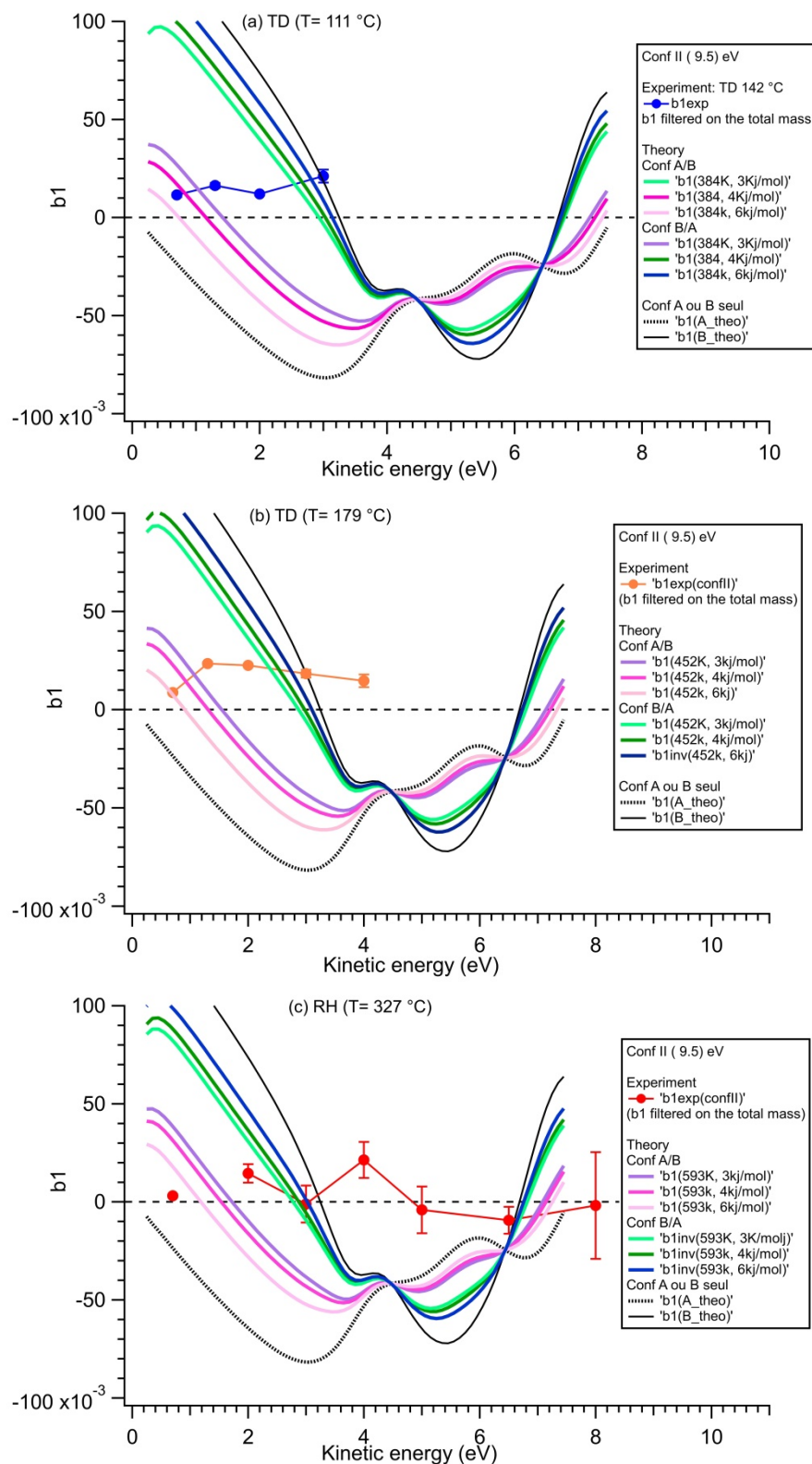
**Figure 84:** Comparaison entre les  $b_1$  expérimentaux du Conf (I) sur l'orbitale HOMO, obtenus avec les trois méthodes de vaporisation aux températures du fit, et ceux calculés par CMS- $\chi\alpha$ , avec des écarts énergétiques (a)  $\Delta E = 2$  kJ/mol et (b)  $\Delta E = 3$  kJ/mol. Les données expérimentales sont filtrées sur la masse totale (parent + fragment).



**Figure 85:** Comparaison entre les  $b_1$  expérimentaux du Conf (I) sur l'orbitale HOMO, obtenus avec les trois méthodes de vaporisation aux températures du fit), et ceux calculés par CMS- $\chi\alpha$ , avec des écarts énergétiques (a)  $\Delta E = 4$  kJ/mol et (b)  $\Delta E = 8$  kJ/mol. Les données sont filtrées sur la masse totale (parent + fragment).

De même pour les conformères de type II (centré à 9.5 eV), nous avons gardé la température du fit fixe, et nous avons fait varier l'écart énergétique entre les deux conformères II<sub>a</sub> et II<sub>b</sub> (A et B). Nous avons comparé les courbes théoriques et expérimentales, en considérant la population des conformères calculées aux températures du fit (384 K, 452 K, 593 K) et en variant l'écart énergétique entre les conformères A et B sans varier l'ordre de stabilité trouvé dans nos calculs cette fois (cf Figure 86).





**Figure 86:** Comparaison entre les  $b_1$  expérimentaux du Conf (II) sur l'orbitale HOMO, obtenus avec les deux méthodes de TD (à  $142 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ), et la méthode RH à  $195 \text{ }^\circ\text{C}$ , filtrés sur la masse totale (parent + fragment), et ceux calculés par CMS-X $\alpha$ , aux températures du fit.

Pour le cas des deux TD (Figure 86 (a, b)), à basse énergie cinétique, les courbes expérimentales de  $b_1$  concordent en signe avec celles théoriques. Au-delà de  $\text{KE} = 2 \text{ eV}$ ,  $b_1$  (théorique) change de signe, et l'accord est moins bon à haute énergie cinétique.

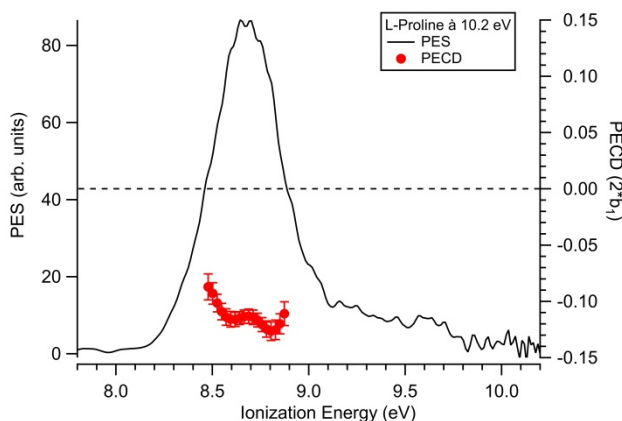


Qualitativement on trouve, et c'est rassurant, des valeurs expérimentales comprises entre celles calculées pour A seul et B seul. Mais clairement l'accord Exp/Théo est moins satisfaisant que pour la paire C/D, c'est un défi pour la théorie, peut-être lié à la difficulté de modéliser la géométrie de la paire A/B. Pour le cas du four, l'accord n'est finalement plus bon au-delà de 3 kJ/mol avec des points expérimentaux qui sortent de l'enveloppe ( $A_{\text{seul}}$ ,  $B_{\text{seul}}$ ) des courbes. Ce résultat peut être expliqué par la résonance de forme particulièrement marqué dans les sections efficaces partielles des conformères A et B calculées par CMS- $X\alpha$ , dans la gamme entre 4 et 7 eV d'énergie cinétique (cf Figure 82 (a)). On sait que ces résonances sont particulièrement difficiles à modéliser, comme dans le cas de Ala<sup>109</sup> et ce même pour des systèmes rigides tels que le camphre<sup>82</sup>.

## 1 Le PECD : Un scénario astrophysique alternatif

### 1.1 PECD de la Proline à l'énergie astrophysiquement pertinente : Lyman alpha (10.2 eV)

La figure 87 présente des résultats typiques obtenus à l'énergie de photon pertinente sur le plan astrophysique : le Lyman  $\alpha$  (10.2 eV). Les données d'image électronique ont été filtrées en masse sur le parent ( $m/z$  115).



**Figure 87:** PECD et PES de L-proline enregistrées à 10.2 eV avec la méthode TD à TTD = 142 °C (a) filtrées sur le parent ( $m/z$  115). Un PECD de 12 % a été enregistré sur le parent Pro, de même signe que l'ancien résultat sur l'Alanine et trois fois plus intense en magnitude.

La valeur de PECD est d'environ 12 % sur le parent Pro avec le TD à la température 142 °C (cf Figure 87). Un résultat important et immédiat est que le signe de PECD observé pour la bande conduisant à l'ion parent ( $m/z$  115) à l'énergie astrophysiquement

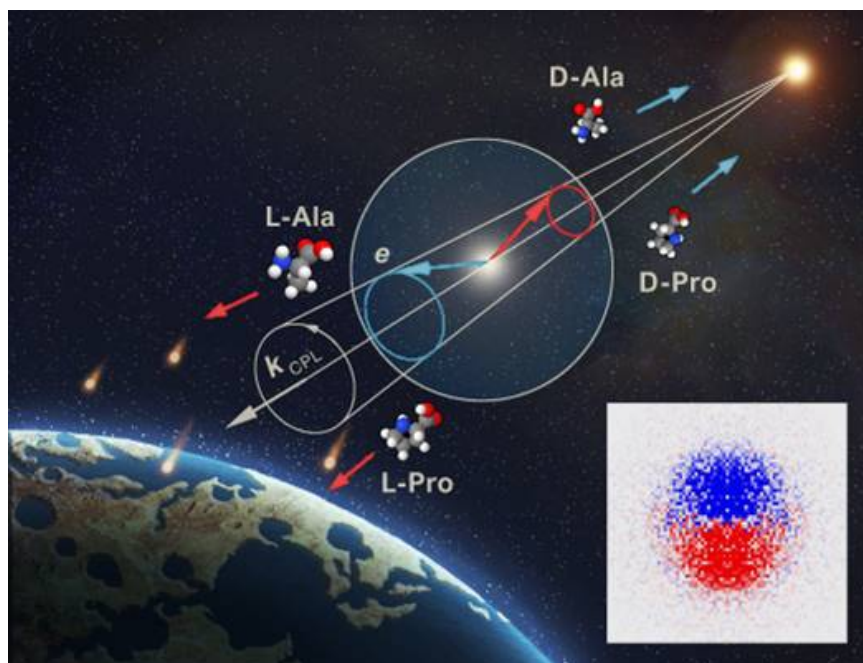
pertinente le Lyman- $\alpha$  (10.2 eV), confirme sa cohérence avec l'alanine : i.e. même signe pour une hélicité donnée de la lumière et pour un énantiomère donné. Par ailleurs, une très grande asymétrie de 12% ( $2b_1$ ) a été mesurée<sup>80</sup>, 3 fois plus intense que celle mesurée sur Ala<sup>137</sup>.

## 1.2 Implication pour l'origine de l'homochiralité de la vie : Un scénario astrophysique en phase gaz

Considérons que la proline en phase gazeuse est présente dans l'espace interstellaire-circumstellaire l'ISM/CSM sous forme de mélange racémique, probablement produite par évaporation dans les noyaux chauds (« hot cores »)<sup>201</sup>, par la désorption de photons ou de faisceaux énergétiques de molécules synthétisées sur des grains de glace, ou par des réactions ion-neutres en phase gaz entourant les nuages de grains glacés environnants<sup>202</sup>. A Noter que, bien que la découverte de la glycine en phase gazeuse dans l'ISM reste controversée<sup>202 203</sup>, cet acide aminé basique a été observé en phase gazeuse dans le coma de la comète 67P/ Churyumov-Gerasimenko<sup>204</sup>, un ancien vestige et témoin du système solaire primitif<sup>205</sup>, via le spectromètre de masse aéroporté COSINA embarqué sur l'orbiter de la mission Rosetta. De plus, des molécules complexes et relativement grandes en phase gazeuse, y compris la molécule chirale méthyloxirane<sup>206</sup>, ont été détectées dans l'ISM, mais pas par une méthode énanti-spécifique. Par conséquent, d'importants acides aminés en phase gazeuse sont probablement également présents dans l'ISM/CSM, mais ils sont difficiles à détecter en raison de leur signature IR/MW congestionnée en raison de leur taille et de la possible existence de plusieurs conformères. Considérons en outre que ce mélange racémique de proline en phase gazeuse est incorporé dans un champ de rayonnement partiellement polarisé circulairement (CPL) avec une hélicité donnée et constante sur une grande région de l'espace, comme dans les nébuleuses d'Orion, similaire à celle à partir de laquelle le soleil s'est formé, comme discuté dans<sup>32</sup>.

Ensuite, le fait que  $b_1$  soit antisymétrique avec l'échange d'énantiomères signifie que l'asymétrie électronique induite par le PECD au rayonnement Lyman- $\alpha$  (10.2 eV) sera opposée pour les deux énantiomères. Du fait de la conservation de la quantité de mouvement, les ions de recul correspondants auront également des asymétries opposées,

c'est-à-dire des directions de propagation opposées. Ce processus conduit donc à une asymétrie dans le flux d'ions parents Pro non fragmentés dans une direction de l'espace donnée, pouvant atteindre une valeur maximale de  $2b_1$ , c'est-à-dire 12 % dans la limite de la CPL pure. En d'autres termes, dans la direction de l'axe des photons, la sphère d'expansion des ions en recul présente une asymétrie allant jusqu'à 12 %, ce qui correspond à un excès énantiomérique (ee) de la même valeur. Ce nuage d'ions Pro en phase gazeuse énanti-enrichi, se séparant de son homologue énanti-opposé, peut ensuite être capturé, neutralisé et intégré dans des comètes et des météorites ensemençant la Terre avec une matière organique exogène présentant un ee initial (cf Figure 88).



**Figure 88:** En présence d'une CPL dans l'espace interstellaire, une anisotropie d'émission d'ions de 12 % sur le parent Pro est induite, en raison du recul asymétrique induit par l'émission asymétrique des photoélectrons correspondants (conservation de la quantité de mouvement).

### 1.3 Effet de la température dans l'ISM et impact sur notre scénario

On se concentre sur Lyman- $\alpha$  qui domine largement le spectre VUV dans l'ISM<sup>207</sup> entre 8 et 30 eV, spectre à considérer ici entre l'IP de Pro et KE  $\sim$  20 eV et où les sections efficaces d'ionisation de l'orbitale HOMO décroissent<sup>109</sup> et où le PECD tend vers zéro. A Lyman- $\alpha$ , d'après la figure 80 (a) (partie haute), d'un point de vue phénoménologie, le PECD filtré sur le parent (m/z 115) à Lyman- $\alpha$  a tendance à être très intense à la plus basse température

étudiée (111 °C) pour décroître en magnitude, tout en gardant le même signe, quand T augmente jusqu'à 327 °C (voir aussi le cas intermédiaire ( $T_{TD} = 220$  °C) à 179 °C sur la figure 89).

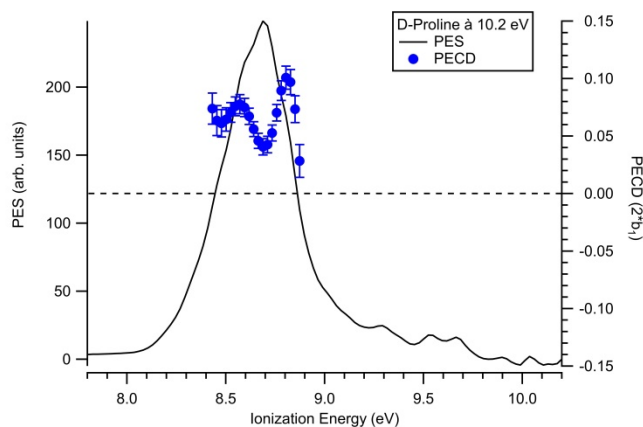


Figure 89: PECD de D-Pro enregistré à 10.2 eV, filtré sur le parent ( $m/z$  115) avec la méthode TD à  $TTD = 220$  °C.

Mais, la température dans l'ISM peut être très variable de  $\sim 10$  K à  $\sim$  quelques 100 (et même de façon plus ponctuelle  $\sim 1000$  K) dans les «hot cores». Si on extrapole à très basse température ( $\ll 110$  °C = 384 K), le PECD, et donc l'excès énantiomérique (ee) induit va conduire à des valeurs toujours  $< 0$  pour L-Pro et a priori d'au moins 12 % à cause de la condensation dans le conformère le plus stable (qui donne le parent) : le C (cf Figure 83 (a)), ainsi le scénario est bien valide.

Si on extrapole vers les très hautes températures ( $> 320$  °C = 593 K), on va tendre vers un équilibre C : D, qui d'après les calculs donneront un PECD toujours pour L-Pro mais moins intense (cf Figure 83 (c)), et le scénario est aussi valide.

A noter pour Ala, il n'y avait pas de dépendance des ee avec la température car  $b_1$  était le même pour les 3 conformères à Lyman- $\alpha$ .

Il existe aussi un effet de température sur l'abondance attendue du cation parent. A ultra basse température, le neutre Pro va se condenser vers le conformères de type II (A/B), qui est dissociatif (et donc n'est pas à prendre en compte pour notre scénario), les conformère de type I (C/D) vont être peu peuplés. Au contraire, à très haute température,

le type I (C/D) va bien être peuplé, mais sera largement dissociatifs à cause de l'effet thermique (DPI). Entre les deux, il existe une température avec un maximum d'abondance absolue (cf Figure 72).

En conclusion, nos résultats sur Pro, comme dans le cas d'Ala, ne contraignent pas le domaine de température dans l'ISM pour lequel notre scénario est plausible, avec les tendances : basse température : faible abondance du parent neutre Pro mais forte abondance des ions induits ; Moyenne/haute température : plus forte abondance du parent neutre Pro, mais des ions réduits.

## Conclusion

Dans ce chapitre 3, nous avons montré, via l'analyse des TOF que nous étions en mesure de mettre la proline en phase gaz en utilisant deux méthodes de vaporisation : le TD et le four (RH), conduisant à 3 températures (415 K, 493 K, 468 K).

Nous avons étudié la fragmentation ainsi que le PES/PECD de Pro à ces trois températures sur une large gamme spectrale dans le VUV, atteignant une valeur record pour un acide aminé de 18 % à 9.5 eV avec le TD à 142 °C. Une séparation énergétique dans le PES de Pro (de ~ 0.8 eV) après l'ionisation de l'orbitale HOMO, nous a permis de distinguer 2 paires de conformères présentant un schéma de fragmentation spécifique à cause d'un changement de géométrie plus important dans le cation par rapport au neutre pour une des paires. Ainsi, nous avons pu extraire un PECD spécifique aux conformères par des calculs CMS- $X\alpha$ , ce qui nous a permis de rationaliser le paysage conformationnel. En particulier, l'effet de la température sur la population de Boltzmann des conformères de Pro, est bien reproduit par les courbes théoriques sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée et permet de raffiner les positions énergétiques des conformères les plus stables (C et D) avec un écart énergétique de l'ordre de 3kJ/mol. On voit ainsi l'apport des données de PECD pour optimiser les structures moléculaires. De plus, à l'énergie de la raie Lyman- $\gamma$  nous avons mesuré un PECD de 12%, du même signe que celui de l'alanine, mais 3 fois plus intense. Cet effet diminue mais ne change pas de signe avec l'augmentation de

la température. Ce résultat conforte le scénario astrophysique, esquissé il y a quelques années pour le cas de l'alanine, suggérant une possible implication du PECD comme effet photophysique asymétrique en phase gaz, en lien avec l'origine de l'homochiralité de la vie. Les études en fonction de la température ne contraignent pas ce scénario, qui pourrait a priori se dérouler dans différentes régions de l'espace interstellaire dans lesquels une large gamme de température peut être rencontrée.

---

## Chapitre 4 - PECD des acides aminés aromatiques

---

Après l'étude du dichroïsme circulaire de Photoelectron (PECD) sur l'alanine<sup>137 94 109</sup> et la proline (cf Chapitre 3), nous nous intéressons, dans cette partie, au cas des acides aminés aromatiques, tels que le tryptophane (Trp) et la tyrosine (Tyr). Les acides aminés chiraux possédant une chaîne latérale aromatique sont peu abondants parmi les acides aminés protéiques chiraux (3 sur 20) : Trp, Tyr et phénylalanine. Ils peuvent remplir de nombreuses fonctions métaboliques cruciales. D'où leur importance dans les domaines de la biologie et de la pharmacologie.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, le squelette des acides aminés détermine la séquence primaire de la protéine, mais la nature des chaînes latérales détermine les propriétés de cette dernière. C'est dans ce contexte que l'étude des propriétés structurales des acides aminés avec différentes chaînes latérales est pertinente, afin de comprendre leurs fonctionnalités. De plus, la présence d'un chromophore aromatique unique dans une séquence peptidique non aromatique peut servir de sonde conformationnelle sensible. En effet, le caractère aromatique des acides aminés dans un peptide influence la conformation du squelette, de sorte que toute information structurale et en particulier le paysage conformationnel de ces acides aminés aromatiques est importante. Par conséquent, ils influencent, aussi, à un niveau supérieur, la structure secondaire de la protéine entière. Cependant, la grande flexibilité des aas aromatiques, qui est une caractéristique importante, rend l'identification des différents conformères, une tâche difficile.

Les acides aminés aromatiques (et les peptides associés) en phase gaz ont été très bien documenté par spectroscopie lasers en termes de conformation et structures et notamment par spectroscopie résonnante à une ou deux couleurs (IR + UV, UV+UV), qui exploite la présence du chromophore aromatique permettant une excitation dans l'UV<sup>169</sup>  
208 209 210 211 212 213 214.

La structure conformationnelle des acides aminés en phase gazeuse est complexe en général, et en particulier pour les acides aminés avec une grande liberté de rotation de certains groupes et de nombreuses liaisons H intramoléculaires plausibles, comme les acides aminés aromatiques<sup>212 215 216</sup>. Comme le spectre des aas aromatiques présente une complexité spectrale résultante de la combinaison de la structure vibrationnelle et de l'existence de plusieurs conformères<sup>217</sup>, leur compréhension reste difficile.

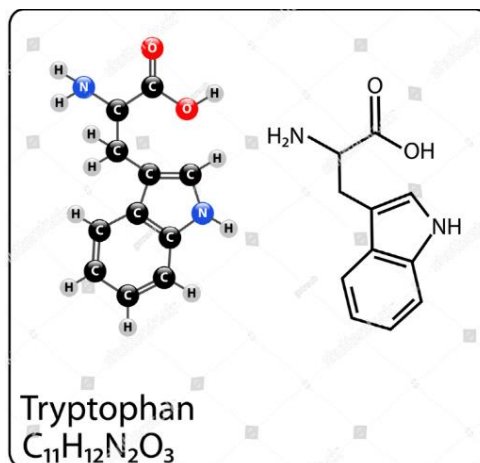
La structure électronique des aas aromatiques est distincte de celle des aliphatiques (comme Ala dont l'HOMO est localisée sur le squelette (groupe aromatique) avec un  $IP_{ad}$  autour de 9 eV), car l'orbitale HOMO est localisée sur les cycles aromatiques avec des  $IP_{ad}$  autour de 7.4-8.5 eV. Leurs PES ont été étudiés en phase gaz<sup>140 218 219</sup>, cependant, leurs propriétés chiroptiques sont très peu (voire pas) étudiées. A notre connaissance, aucune étude de CD en phase gaz n'a été faite jusqu'à maintenant sur ces acides aminés aromatiques.

## **A - Présentation des acides aminés aromatiques**

### **1 Cas du Trp**

Le tryptophane est le plus gros des acides aminés protéinogènes contenant un cycle aromatique rigide sur sa chaîne latérale, à savoir un groupe indole. Il possède deux atomes d'azote, dans le groupe amino et dans le noyau pyrrole (cf Figure 90). Les interactions hydrophobes sont importantes pour le repliement correct des protéines, et le groupe indole du Trp a tendance à être situé à l'intérieur de la protéine repliée.





**Figure 90:** schéma de la Structure chimique du Tryptophane

Le Tryptophane est un acide aminé essentiel qui intervient dans la biosynthèse de la sérotonine, qui agit comme neurotransmetteur du cerveau humain dans la régulation du sommeil (dans les années 1980, Trp était utilisé comme aide à l'endormissement avant d'être interdit après certains problèmes de santé). C'est une molécule modèle qui a été largement étudiée par la communauté de spectroscopie moléculaire en raison de la relative facilité de sa production en phase gaz sous température contrôlée, ainsi que la facilité d'attribution de sa structure électronique grâce au chromophore permettant l'excitation dans l'UV. De plus, Trp possède de loin le plus faible IE de tous les acides aminés, de sorte que l'excitation dans le proche VUV, de peptides et de protéines est susceptible d'être localisée sur le résidu Trp (chaîne latérale aromatique). Les spectres de photoélectron (PES) expérimentaux en phase gaz des bandes de valence du Trp ont déjà été rapportés par plusieurs auteurs<sup>140 219 220</sup>, et une relativement faible différence d'énergie entre les orbitales HOMO et HOMO-1 a été observée.

A cause des faibles valeurs des barrières de rotation, le tryptophane est un système très souple, avec une très grande flexibilité conformationnelle et de très nombreux conformères possibles. La structure conformationnelle du Trp a été étudiée en combinant les résultats expérimentaux de la spectroscopie UV et IR<sup>208 221</sup> avec les prédictions de calculs ab initio<sup>222</sup>. En effet, l'étude pionnière de Rizzo et al.<sup>209</sup> a mesuré le spectre d'ionisation par résonance à deux photons (REMPI) du Trp en phase gaz et a observé six conformères différents, bien qu'aucune identification structurale n'ait été effectuée. Par

contre, seulement trois différents conformères du Trp en phase gaz ont été observés par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) en jet <sup>221</sup>, et le conformère le plus stable présente une liaison H intramoléculaire de type COOH...NH<sub>2</sub> <sup>212 222</sup>. Il est à noter que l'ordre de préférence conformationnelle pour les acides aminés aromatiques<sup>223</sup> différent de celui des aliphatiques<sup>168 224</sup>, de sorte que, l'ordre de stabilité (énergétique) des conformères est inversé par rapport à la série aliphatique. Huang et al.<sup>222</sup> ont mesuré l'abondance de 10 conformères de plus basses énergies du Trp en phase gaz (parmi 45 considérés) à différentes températures (cf Tableau 6).

**Tableau 6** Distribution conformationnelle du tryptophane en phase gaz à différentes températures, d'après<sup>222</sup>.

conformer	85 K	298 K	398 K	498 K
1	99.84	48.61	26.86	15.85
2	0.06	9.21	9.21	7.76
3	0.04	4.60	4.48	3.71
4	0.03	9.05	10.31	9.56
5	0.02	8.53	10.16	9.69
6		3.37	4.27	4.15
7		3.69	5.53	6.03
8		2.81	4.53	5.17
9		2.26	3.63	4.07
10		1.63	3.10	3.91

Dans nos conditions expérimentales, on peut s'attendre à avoir autour de T= 373 K et T= 513 K, 4 principaux conformères peuplé (1, 2, 4, 5) (cf tableau 6).

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'acides aminé aromatique Trp avec le TD à deux températures différentes, afin d'observer l'effet de cette dernière sur la population de Boltzmann des conformères les plus stables. Nous verrons plus loin comment cette molécule servira de «thermomètre moléculaire» parfaitement documenté et sensible<sup>183</sup> en mesurant le rapport parent / fragment du méthylène-indole.

## 2 Cas de Tyr

La tyrosine est l'un des 20 acides aminés protéinogènes standard, dont la chaîne latérale comporte un groupe phénol (aromatique) ainsi qu'un groupe hydroxyle qui rend sa chaîne

latérale moins hydrophobe que celle de la phénylalanine (cf Figure 91).

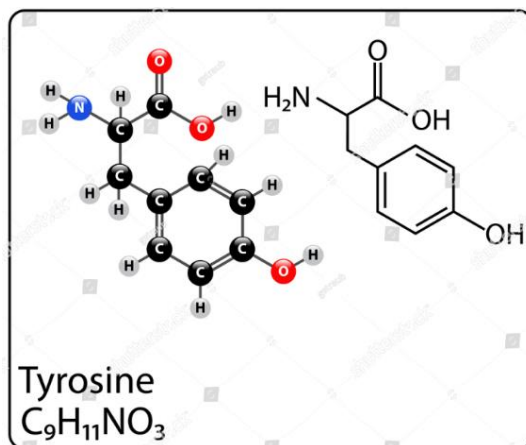


Figure 91:Schéma de la structure chimique de la Tyrosine.

La tyrosine est impliquée dans des fonctions biologiques importantes, notamment pour son rôle de précurseur de la dopamine, de l'adrénaline, et de la mélanine. Elle a aussi un rôle de régulation de l'activité enzymatique<sup>213</sup>, et est impliquée dans les processus repliement des protéines.

La structure électronique de Tyr en phase gazeuse a été étudiée de manière approfondie par fluorescence UV couplée à un jet supersonique<sup>217</sup>, et par REMPI<sup>225 226</sup>. Des calculs théoriques ont estimé une énergie d'ionisation adiabatique de la tyrosine en phase gaz de 8.0 eV, et une énergie d'ionisation verticale de l'orbitale HOMO (localisée sur le cycle aromatique) de 8.6 eV<sup>168 227</sup>. La structure conformationnelle de la tyrosine a été largement documentée : par spectroscopie à résonance multiphotonique (REMPI)<sup>226 225</sup>, spectroscopie (UV-IR)<sup>169 211</sup>, FTIR en matrices<sup>216</sup>, et via des approches purement théoriques de chimie quantique<sup>223 228</sup>. L'étude conformationnelle réalisée par Martinez et al.<sup>218</sup> a permis d'attribuer les premiers pics dans le spectre UV de la tyrosine, qu'ils ont obtenus par fluorescence induite par laser (LIF), où ils ont identifié 10 conformères différents. Des calculs de chimie quantique ont été rapportés ultérieurement par Zhang et al.<sup>223</sup>, qui ont identifié les 4 conformères les plus stables (parmi 76 considérés) de Tyr présentant une liaison H intramoléculaire de type COOH...NH<sub>2</sub>. Les études récentes de la tyrosine par spectroscopie de laser dans un jet supersonique<sup>226</sup> ont constaté la coexistence de 12 conformères (deux fois plus que le phénylalanine à cause du rotamère OH lié au

cycle aromatique) dont les structures ont été déterminées par des spectres IR et des calculs de chimie quantique.

En pratique, vue nos conditions expérimentales, on peut s'attendre à avoir autour de 420 K, 4 principaux conformères peuplé (1-4) avec la contribution non-négligeable de 8 autre (5-12) (cf tableau 7).

**Tableau 7 :** Distribution conformationnelle (en %) de la tyrosine en phase gaz à différentes températures, d'après<sup>223</sup>.

Conformer	85 K	198 K	298 K	398 K	498 K
1	89	59	34	19	12
2	11	25	20	13	9
3	...	4	9	10	10
4	...	4	9	10	10
5	...	2	5	5	5
6	...	2	5	5	5
7	...	1	4	5	5
8	...	1	3	5	5
9	...	1	2	4	5
10	...	...	2	3	4
11	...	...	2	4	6
12	...	...	1	3	4
13	...	...	...	1	2
14	...	...	...	1	2
15	...	...	...	1	1

Dans ce chapitre, nous présentons une étude purement expérimentale de la photodynamique et l'asymétrie chirale (PECD) suite à la photoionisation en couche de valence de quelques acides aminés aromatiques (Trp et Tyr), sans comparaison avec le calcul, qui s'avèrent quasi impossible du fait de la taille des molécules (27 atomes pour Trp) et les degrés de liberté associés, combinée à une analyse qualitative des conformères (stimulante pour la théorie) en raison de la sensibilité du PECD à l'ensemble du potentiel moléculaire. Nous aurons la possibilité d'observer l'effet de la température sur le PECD afin de faire varier la population des principaux conformères de Trp et de Tyr. Nous verrons aussi dans quelle mesure ces acides aminés présentent une quelconque pertinence pour le scénario astrophysique tel que nous l'avons développé dans le cas de la proline.

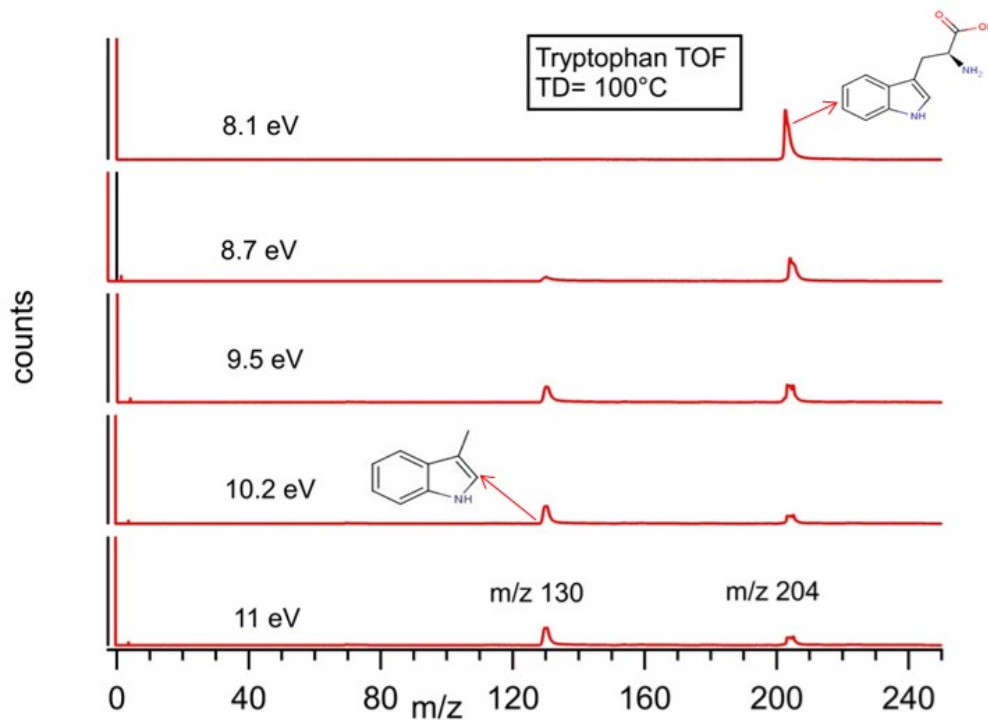
## **B - Production et caractérisation en phase gaz**

Les molécules libres de Trp et Tyr ont une faible pression de vapeur et sont thermiquement instables. Ils ont été vaporisés (sans pratiquement aucune décomposition thermique) en utilisant la méthode de thermodésorption d'aérosol (TD), telle qu'appliquée à la proline (cf Chapitre 3), à des températures de 100 °C, 240 °C et 142 °C, respectivement (cf plus loin). Le mode  $i^2$ PEPICO de DELICIOUS 3 est utilisé pour enregistrer l'AR-PES et le PECD sélectionné en masse.

Les composés D/L-tyrosine, et D/L-tryptophane ont été achetés chez Sigma Aldrich, et mis en solutions avec des concentrations respectives de 0.4 g/L et 1 g/L avant d'être nébulisés.

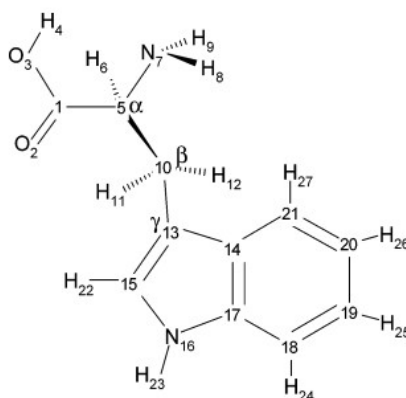
### **1 Spectre de temps de vol (TOF) du Trp**

Les spectres de masse du tryptophane ont été enregistrés à différentes énergies de photons en utilisant le TD à différentes températures de consigne 215 °C et 550 °C, qui correspondent aux températures 100 °C, et 240 °C respectivement, à l'extrémité du TD, d'après notre courbe d'étalonnage (voir annexe). Sur la figure 92, nous présentons les spectres de temps de vol (TOF) de Trp photoionisé à 5 énergies de photons différentes, allant de  $h\nu = 8.1$  eV à  $h\nu = 11$  eV, à la température de 100°C à l'extrémité du TD.



**Figure 92:** Spectres de temps de vol (TOF) de L-Trp enregistrés à différentes énergies de photons en utilisant le TD à une température  $T = 100\text{ °C}$ .

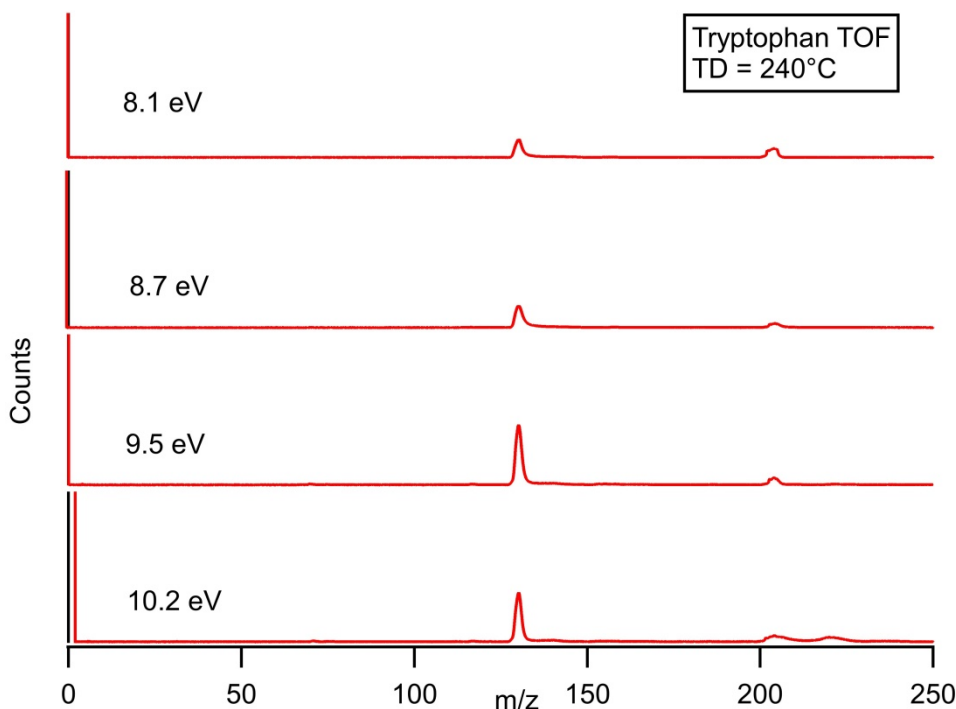
Le spectre de masse à 8.1 eV est dominé par un seul pic à la masse 204 correspondant à l'ion parent Trp. Lorsque nous augmentons l'énergie de photon jusqu'à 8.7 eV, le parent Trp devient moins intense, avec l'apparition d'un deuxième pic fragment à la masse 130. Ce dernier est le cation méthylène indole ( $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ ) issu d'un processus d'ionisation dissociative, résultant de la rupture de la liaison  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  et impliquant la perte des groupes carboxyliques et amino<sup>140 183 229</sup> (cf Figure 93). Un schéma de fragmentation différent des acides aminés aliphatiques dont la première fragmentation conduit à la perte de COOH (exp Ala, Pro).



**Figure 93:** Schéma de numérotation de la molécule Trp. Les atomes de carbone sont représentés par leur numéro<sup>230</sup>.

Cet ion fragment ( $m/z$  130) a été observé dans les études précédentes sur le tryptophane, vaporisé par diverses techniques<sup>140 183 220</sup>. Notons que dans cette série de spectres de masse, le fragment  $m/z$  130 commence à être perceptible à 8.7 eV avec la  $T_{TD} = 100$  °C (373 K). Lorsque nous augmentons l'énergie des photons jusqu'à 11 eV à  $T = 100$  °C, nous remarquons que le rapport fragment / parent (F/P) augmente, signe d'une ionisation dissociative du Trp quand des orbitales plus interne que l'HOMO sont ionisés.

Afin de voir l'effet de la température, nous avons effectué une seconde mesure du TOF sur le tryptophane avec le TD à une température plus élevée (240 °C à l'extrémité du TD) et aux énergies de photons suivantes : 8.1 eV, 8.7 eV, 9.5 eV et 10.2 eV, comme le montre la figure 94.



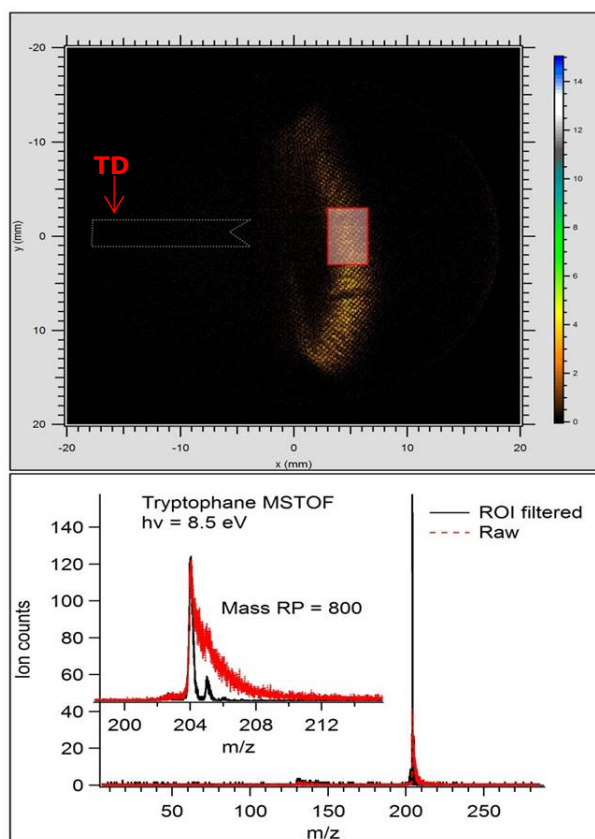
**Figure 94:** Spectres de temps de vol (TOF) du L-Trp enregistrés à différentes énergies de photons en utilisant le TD à une température  $T = 240$  °C.

A haute température du TD (240 °C), nous notons, d'une part, un décalage dans la fragmentation du Trp, via l'apparition du fragment  $m/z$  130 visible dès 8.1 eV. D'autre part, pour une énergie de photon donnée le rapport F/P augmente lorsque la température de vaporisation augmente de 100 °C à 240 °C. Ceci est dû à un excès d'énergie interne conférée au parent neutre, grâce au chauffage, une distribution d'énergie interne qui est

projetée (par la photoionisation) dans l'ion et qui conduit à une fragmentation à partir de l'état fondamental chaud du cation.

### 1.1 Traitement $i^2$ PEPICO avancé sur le tryptophane avec le TD

Nous avons découvert, presque fortuitement, que nous pouvions traiter les données de nos expériences réalisées par le TD de manière différente en utilisant la puissance de l' $i^2$ PEPICO. C'est une technique de traitement des données applicable lorsque le TD n'est pas trop proche ( $\sim 3$  mm) de la région d'interaction. Dans un pareil cas, en raison de l'effet électrostatique limité du TD, nous pouvons ne sélectionner que la partie de la plume d'ions située dans l'axe du TD (voir le rectangle dans la Figure 95).



**Figure 95:** Filtrage en ROI (rectangle rouge) appliqué sur l'image ionique (image du haut) du Trp photoionisé à 8.5 eV, montrant la position du TD chauffé à  $T = 100$  °C. Le spectre de masse associé (image du bas), montre l'amélioration spectaculaire de la résolution en masse (courbe noire) par rapport aux données brutes (courbe rouge).

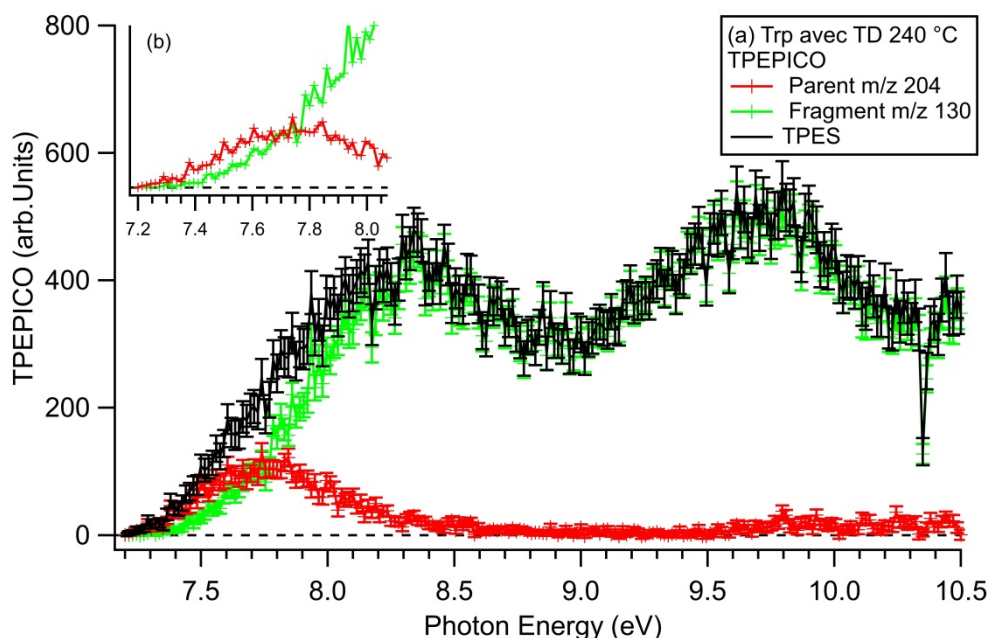
En effet, nous avons appliqué le filtrage sur l'image ionique ROI du Trp en sélectionnant la zone encadrée (zone centrale de la plume d'ions). Ainsi, nous avons éliminé la contribution des ions émis hors axe qui génèrent « une queue » aux TOF longs, en plus



nous avons réduit les fausses coïncidences (FC) dues au background de l'enceinte (cf Figure 95). Cela conduit à une amélioration spectaculaire de la résolution en masse (résolution en masse = 800 proche de la moitié de celle obtenue avec le four), et nous pouvons, désormais, observer et séparer la contribution du carbone 13 ( $m/z$  205 et même  $m/z$  206).

## 1.2 TPEPICO de Trp

La figure 96 montre les spectres TPEPICO de l'ion parent tryptophane ( $m/z$  204) et son fragment majeur ( $m/z$  130) ainsi que le TPES total, enregistrés entre 7.2 eV et 10.5 eV, obtenus dans le cadre de cette thèse par la méthode du TD à haute température ( $T = 240$  °C).



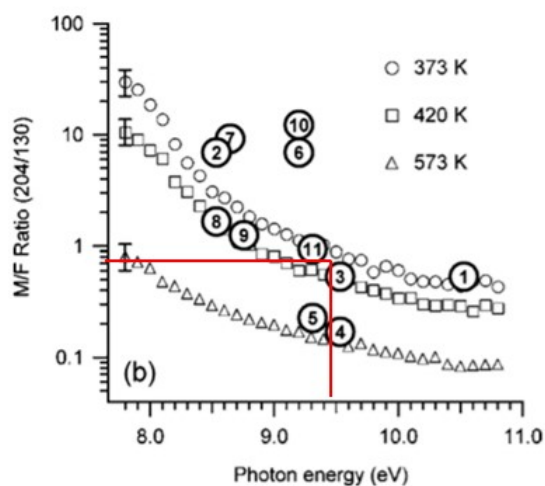
**Figure 96:** (a) TPEPICO de Trp correspondant à l'ion parent  $m/z$  204 (courbe rouge) et au fragment  $m/z$  130 (courbe verte) et le TPES total (courbe noire), obtenus par la méthode du TD à la température  $T = 240$  °C. (b) L'insert correspond à un Zoom du spectre entre  $\sim 7$  et  $8$  eV (Résolution 50 meV).

À partir de notre courbe TPEPICO, un seuil d'ionisation adiabatique AIE ( $m/z$  204) d'une valeur de  $\sim 7.3$  eV a été déterminée à  $T = 240$  °C (cf Figure 96 (b)). Ce résultat immédiat est en bon accord avec les travaux de Campbell et al.<sup>227</sup> et Wilson et al.<sup>183</sup>, qui ont trouvé des AIE d'une valeur de  $7.2 \pm 0.2$  eV et de  $7.3 \pm 0.2$  eV respectivement. Il y a aussi un bon accord avec la valeur de  $7.44$  eV  $\pm 0.05$  déterminée par Gaie Levrel et al.<sup>140</sup> aux

températures 423 K et 553 K. Ce résultat prouve que les AIE dépendent faiblement de la température, i.e. qu'il n'existe pas ou peu de bandes chaudes dans le neutre à cause de facteur FC défavorables. Quant au fragment méthylène indole ( $m/z$  130), l'AE extraite de notre TPEPICO vaut  $7.4 \text{ eV} \pm 0.1$ , en bon accord avec la valeur  $7.5 \pm 0.1 \text{ eV}$  rapportée par Wilson et al. à la température 573 K. L'écart entre l'AE du fragment ( $m/z$  130) et l'AIE est de  $0.1 \text{ eV}$  et ceci à  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  (513 K) contre  $\sim 0.5 \text{ eV}$  à 423 K, montrant un fort effet de température dans la fragmentation du cation chaud.

Nous avons comparé l'AE du fragment à  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  avec celle rapporté par Wilson et al. à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>140 183</sup>. Un décalage de  $\sim 0.5 \text{ eV}$  dans l'AE de la masse 130 a été noté lorsque la température augmente de 373 K à 513 K, ce qui est cohérent avec les travaux antérieurs. Ce décalage est principalement dû à l'énergie interne/thermique conférée à la molécule neutre lors du processus de vaporisation. Afin de confirmer la température réelle du TD, nous avons opté pour la comparaison du ratio Parent/Fragment (P/F) mesuré dans nos expériences avec la courbe de calibration de Wilson et al.<sup>183</sup>, plutôt que la modélisation du diagramme de fragmentation comme pour Pro. La courbe correspondante est de la forme  $\text{ratio} = f(h\nu)$ , où les températures utilisées par Wilson sont 373 K, 420 K et 573 K. Cette dernière illustre un rapport P/F décroissant de manière exponentielle avec la hausse de la température (à  $h\nu$  fixe). Ce comportement de type « Arrhenius » suggère la présence d'une barrière d'activation conduisant à une fragmentation importante au cours du processus de photoionisation lorsque la molécule neutre est activée thermiquement. En d'autres termes, à  $h\nu$  fixe, le Trp se dissocie à partir de l'état fondamental chaud de l'ion, et ce d'autant plus que la température du TD est élevée. Par conséquent, il est possible de contrôler la fragmentation du Trp, en contrôlant la température de vaporisation et l'énergie des photons.

En effet, si nous prenons le spectre de masse du Trp à  $9.5 \text{ eV}$  avec le TD  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , un rapport P/F de  $\sim 0.76$  a été mesuré. En extrapolant sur la courbe de Wilson, nous pouvons extraire la température réelle à l'extrémité du TD. Cette dernière se situe entre les deux courbes de températures respectives 373 K, 420 K. (cf Figure 97).

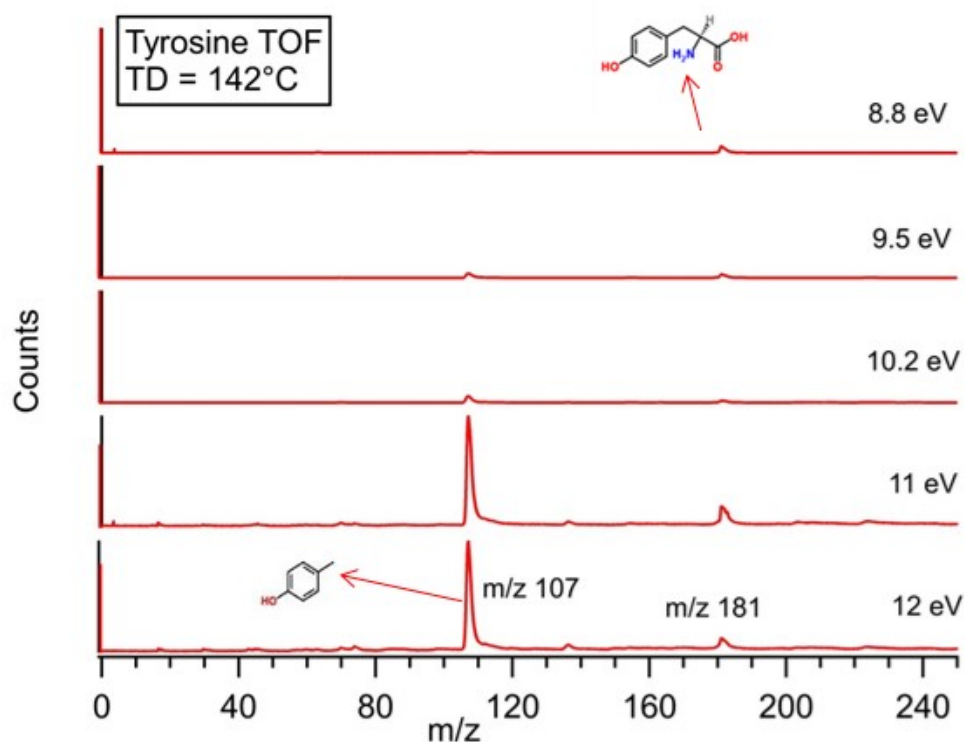


**Figure 97:** Ratio P/F du tryptophane à 373 K, 420 K et 573 K en fonction de l'énergie de photon<sup>183</sup>. La valeur mesurée dans notre expérience avec le TD100°C, est projeté sur la courbe de Wilson (barres rouges) indiquant une température intermédiaire entre 373K et 420 K.

De fait nous ne connaissons pas la précision de la calibration en température utilisée par Wilson et al.<sup>183</sup>. Nous garderons dans la suite « nos » températures mais soulignons la cohérence satisfaisante avec celles de Wilson.

### 1.3 Spectre de temps de vol (TOF) de la tyrosine

Sur la Figure 98, nous avons mesuré le temps de vol (TOF) de Tyr photoionisé à 5 énergies de photons différentes, allant de  $h\nu = 8.8$  eV à  $h\nu = 12$  eV, à la température de 142 °C à l'extrémité du TD.



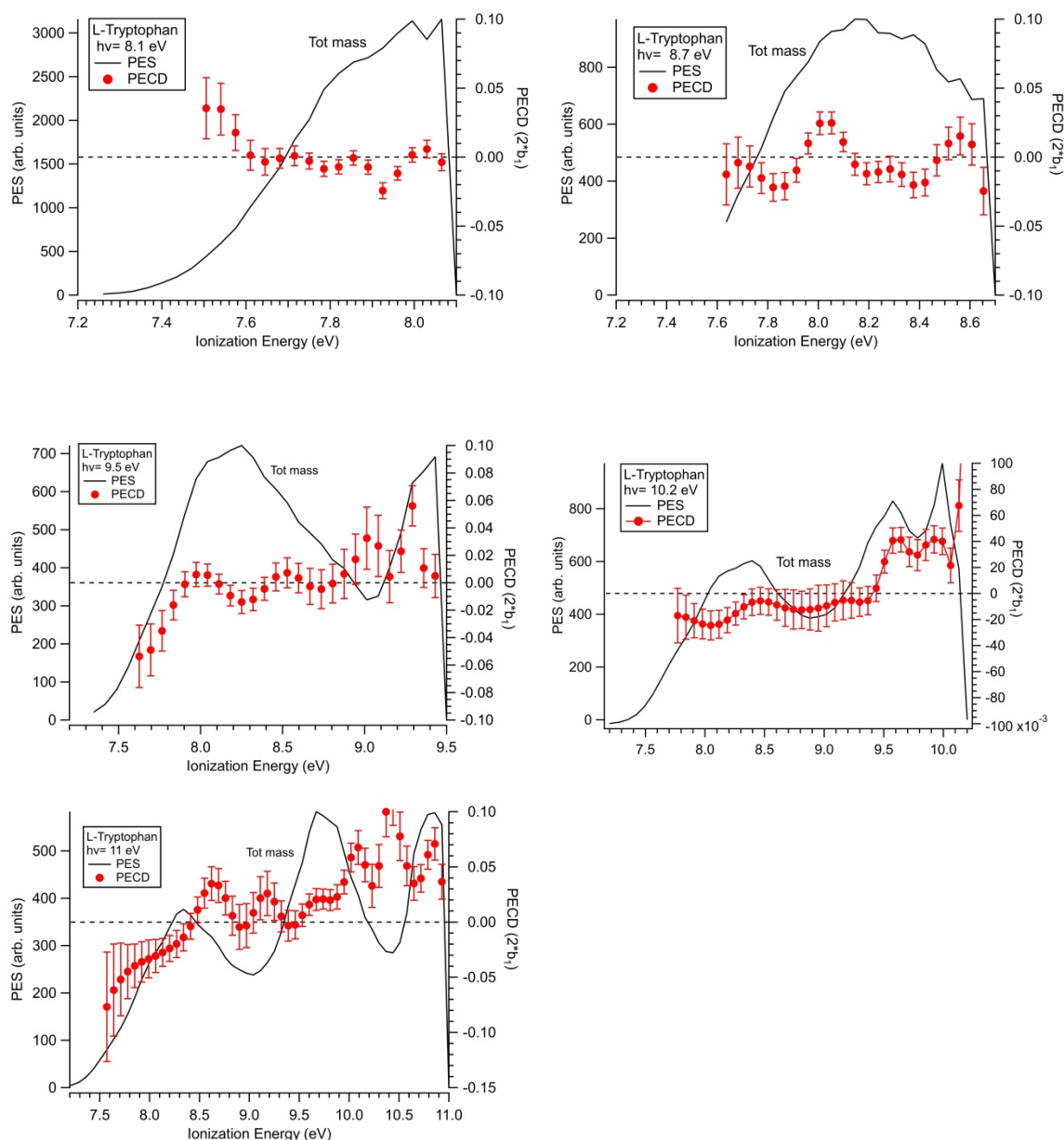
**Figure 98:** Spectres de temps de vol (TOF) du L-Tyr enregistrés à différentes énergies de photons en utilisant le TD à une température  $T = 142\text{ °C}$ .

Cannington and Ham<sup>189</sup> ont rapporté un potentiel d'ionisation vertical (IP) de la tyrosine de l'ordre 8.5 eV avec un AIE  $\sim 8$  eV. A 8.8 eV, on n'ionise que l'orbitale HOMO qui n'est pas dissociative conduisant à la seule masse 181 correspondant à l'ion parent Tyr neutre. A noter que Plekan et al.<sup>219</sup> ont observé à 8.43 eV un pic très intense à m/z 107, sans doute dû à une décomposition thermique de leur échantillon. A 9.5 eV, l'intensité du pic parent Tyr (m/z 181) diminue, avec l'apparition d'un deuxième pic, fragment à la masse 107. Contrairement à Pro et Ala dont le fragment majeur provient de la perte de COOH, le fragment de Tyr (m/z 107) correspondant à l'ion ( $C_7H_7O^+$ ), provient de la perte du fragment de masse 74 ( $C_2H_4NO_2$ ). Cet ion fragment (m/z 107) est issu d'un processus d'ionisation dissociative, résultant, comme pour le cas de Trp, de la rupture de la liaison  $C_\alpha-C_\beta$  qui est le processus de fragmentation le plus probable pour cette molécule<sup>219</sup>. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de photoionisation de la tyrosine en phase gaz, indiquant que la fragmentation menant au fragment  $R^+$  est le processus le plus favorable<sup>231</sup>. Au-delà de 10.2 eV, le ratio P/F augmente à fur et à mesure que nous augmentons l'énergie de photon, ce qui illustre l'ionisation dissociative de Tyr.

## C - PES et PECD

### 1 Tryptophane

La Figure 99 montre les spectres de photoélectrons (PES) et les PECD mesurés expérimentalement pour l'énantiomères L du Tryptophane en fonction de l'énergie d'ionisation, obtenues pour différentes énergies de photons allant de 8.1 eV à 11 eV, avec la méthode du TD à  $T = 100\text{ °C}$ . Les cercles rouges correspondent aux PECD de L-Trp.



**Figure 99:** PECD et PES de la L-Tryptophane produite par le TD ( $m/z\ 204 + m/z\ 130$ ) pour différentes énergies de photons et une température  $T = 100\text{ °C}$ .

Sur la table 8, les énergies d'ionisation verticales des OM<sub>s</sub> ionisées du tryptophane,

mesurées dans les travaux antérieurs<sup>168 219 189</sup>, ont été regroupées. Elles reproduisent bien nos résultats expérimentaux. D'après la littérature<sup>220 227</sup>, le spectre de photoélectron du tryptophane semble être une combinaison des spectres d'indole et d'alanine. Dehareng et al.<sup>168</sup> ont considéré quatre bandes, dont trois dues à l'ionisation des orbitales  $\pi$  localisées sur le noyau aromatique du groupe indole et la quatrième à l'ionisation d'une orbitale de caractère mixte:  $n_N$ ,  $n_O$ ,  $(C_\alpha - C_\beta)$ ,  $(C_\alpha - C)$ ,  $n_{OH}$ , ce qui est cohérent avec les prédictions phénoménologiques.

Si nous comparons nos PES du tryptophane en comparant avec les IEs des orbitales moléculaires dans le tableau 8, les orbitales HOMO et HOMO-1 apparaissent congestionnées dans la bande se situant dans la gamme d'énergie (7.5-9 eV). De plus, comme l'énergie d'ionisation typique de la paire non liante de l'azote ( $n_N$ ) est  $\sim 8.7$  eV<sup>168 227</sup>, l'orbitale HOMO du Trp ne peut pas être localisée sur la paire d'azote mais sur le cycle aromatique (indole).

Le deuxième pic visible sur notre PES dans la gamme d'énergie (9-10.5 eV) et centrée autour de  $\sim 9.7$  eV est dû à la contribution de la troisième ionisation  $\pi$  de l'indole, combinée à l'ionisation de la paire non liante de l'azote ( $n_N$ ) du groupe amine et la contribution des orbitales  $\pi_O$ ,  $\sigma_{C_\alpha - C_\beta}$ ,  $\pi_{OH}$ , comme Ala<sup>109</sup>. A 11 eV, le pic observé aura aussi un caractère mixte, dû à la contribution du  $n_N$ ,  $n_O$ ,  $(C_\alpha - C_\beta)$ ,  $(C_\alpha - C)$ ,  $n_{OH}$  (cf Tableau 8).

**Tableau 8:** Valeur des énergies d'ionisation verticale du tryptophane calculées dans les études antérieures

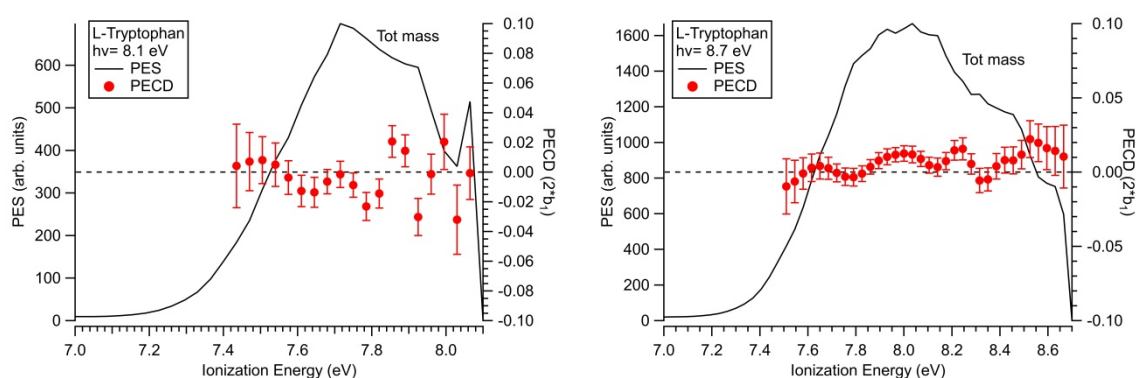
Orbitale moléculaire (OM)	Type de l'OM	Energie d'ionisation verticale (eV)		
		Plekan et al. <sup>219</sup> (expérience)	Cannington et al. <sup>189</sup> (expérience)	Dehareng et al. <sup>168</sup> (Ab Initio) CF2
HOMO	$\pi_1$	7.8	7.9	7.22
HOMO-1	$\pi_2$	8.35	8.3	7.78
HOMO-2	$\pi_3$	9.77	9.8	9.42
HOMO-3	$n_N, n_O$ $\sigma(C_\alpha - C_\beta)$ $\sigma(C_\alpha - C)$			9.63

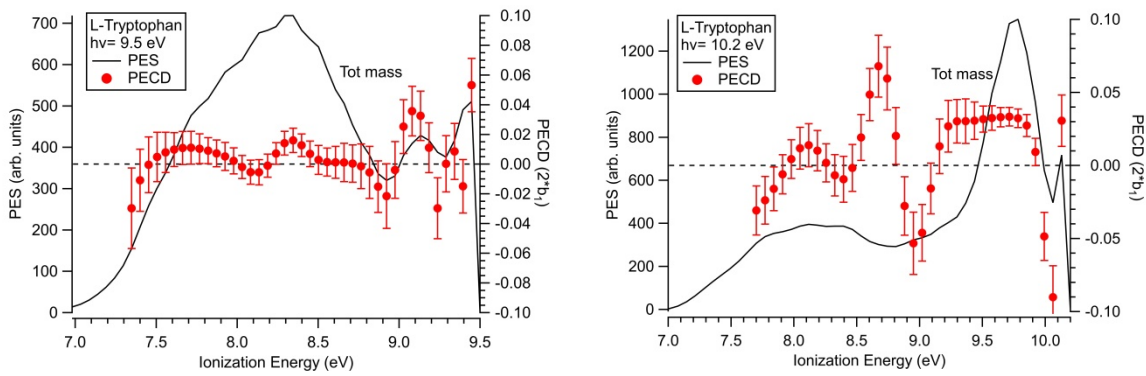
	$n_{oh}$			
HOMO-4	$n_N, n_o, n_{oh}$ $\sigma(c_\alpha - c)$ $\sigma(c_\alpha - c_\beta)$	11.1		10.74

Si nous nous concentrons sur le PECD du L-Trp enregistré à 8.1 eV avec la seule contribution de l'orbitale HOMO ( $\pi_1$ )<sup>-1</sup>, ce dernier montre une faible intensité de l'ordre de ~ 2 % au maximum. A 8.7 eV, le PES montre une structure congestionnée avec un PECD oscillant entre des valeurs négatives et positives qui ne dépasse pas les 2-3 %. Le PECD mesurée pour le Trp atteint 5 % à 9.5 eV et une magnitude maximale de 10 % à  $h\nu = 11$  eV.

La complexité de courbe de PECD est due, d'abord au chevauchement des orbitales à caractère aromatique HOMO et HOMO-1 etc., ainsi qu'à la présence de plusieurs conformères du Trp dans nos conditions expérimentales (au moins 4 dans notre cas). Enfin, une claire dépendance du PECD avec les orbitales (bande 1 vs bande 2 vs bande 3) est visible sur nos PES expérimentaux.

Afin d'observer l'effet de la température sur le PES et le PECD du Trp, nous avons augmenté la température du TD jusqu'à 240 °C pour faire varier la population de Boltzmann des conformères les plus stables, et nous avons recueilli des données pour les mêmes énergies de photons pour le même énantiomères L-Trp allant de 8.1 à 10.2 eV (cf Figure 100).





**Figure 100** : PECD et PES du L-Tryptophane produite par le TD ( $m/z$  204 +  $m/z$  130) pour différentes énergies de photons et une température  $T = 240$  °C.

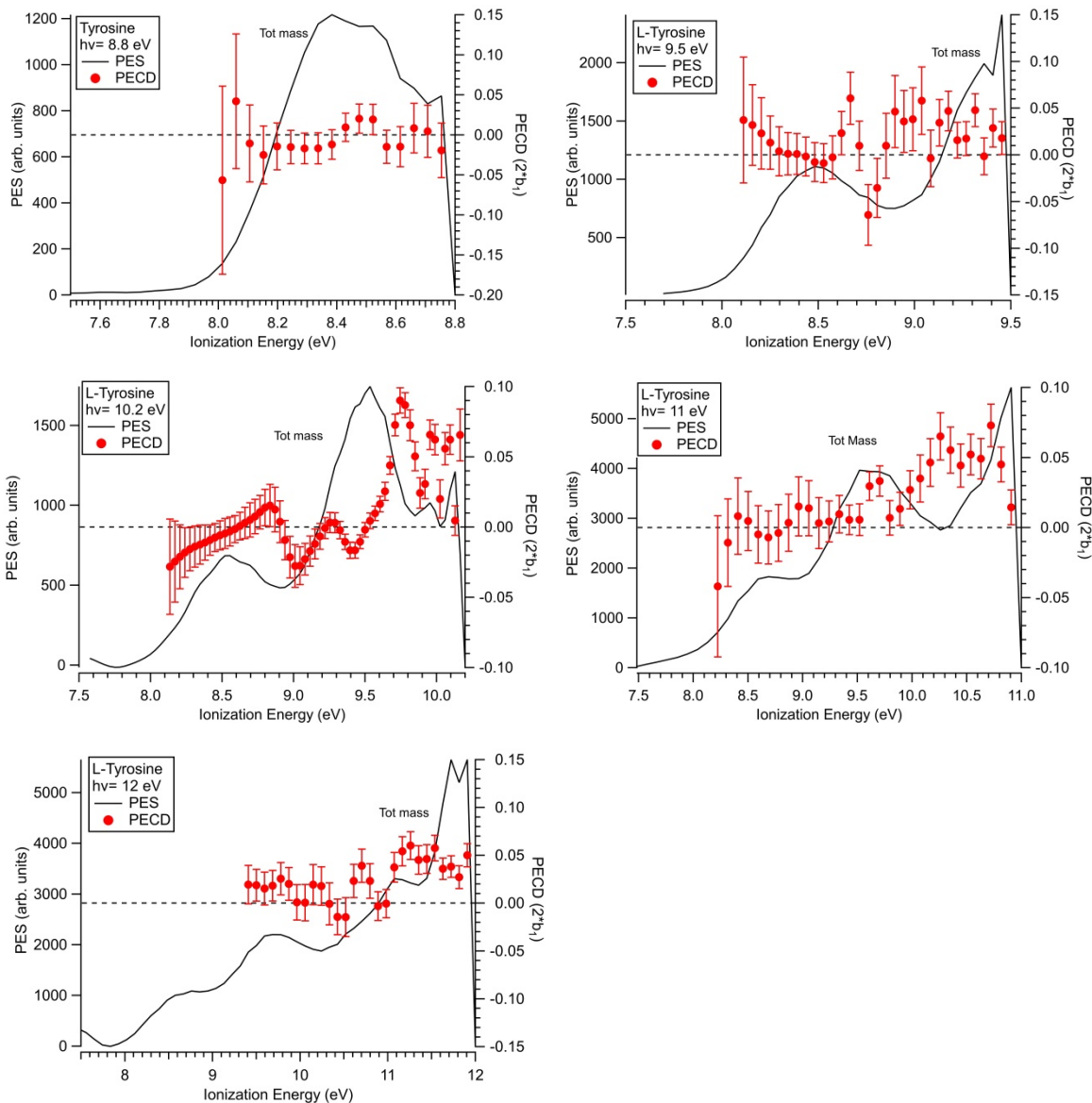
En passant au TD 240 °C, les courbes de PES obtenues montrent un effet de température par comparaison avec le TD à  $T = 100$  °C. Cet effet se manifeste par le déplacement de l'énergie de départ d'environ 0.1 eV vers les énergies plus basses à mesure que l'énergie thermique augmente. Il y a aussi un changement de forme dans le PES, visible à  $h\nu = 9.5$  eV par rapport à la mesure précédente à  $T = 100$  °C, qui devient plus congestionné (3 bandes visibles à 100 °C vs 2 bandes à 240°C), en raison du changement de la distribution conformationnelle lorsque nous augmentons la température.

Nous avons également noté un changement dans les valeurs et la magnitude du paramètre dichroïque  $b_1$  par rapport au TD à  $T = 100$  °C. Ce dernier diminue en magnitude par rapport au cas à basse température et atteint une valeur maximale de 5 % à  $h\nu = 10.2$  eV. Ceci est dû aussi au changement de la population des conformères les plus stables en augmentant la température.

## 2 La Tyrosine

La Figure 101 montre les spectres de photoélectrons (PES) et les PECD mesurés expérimentalement pour l'énantiomère L-Tyrosine en fonction de l'énergie d'ionisation, obtenues pour différentes énergies de photons allant de 8.8 eV à 12 eV, avec la méthode du TD à  $T = 142$  °C.





**Figure 101:** PECD et PES de la L-tyrosine produite par la méthode TD à  $T = 142$  °C pour différentes énergies de photons allant de 8.8 à 12 eV.

Nous avons regroupé dans la table 9 les énergies d'ionisation verticales des OM de la tyrosine, compilées d'après les travaux antérieurs. Nous suivons Dehareng et al.<sup>168</sup> pour l'attribution des orbitales moléculaires, tout en sachant que les énergies rapportées sont pour le groupe de conformères le plus stable de Tyr (appelé CF2 (1)).

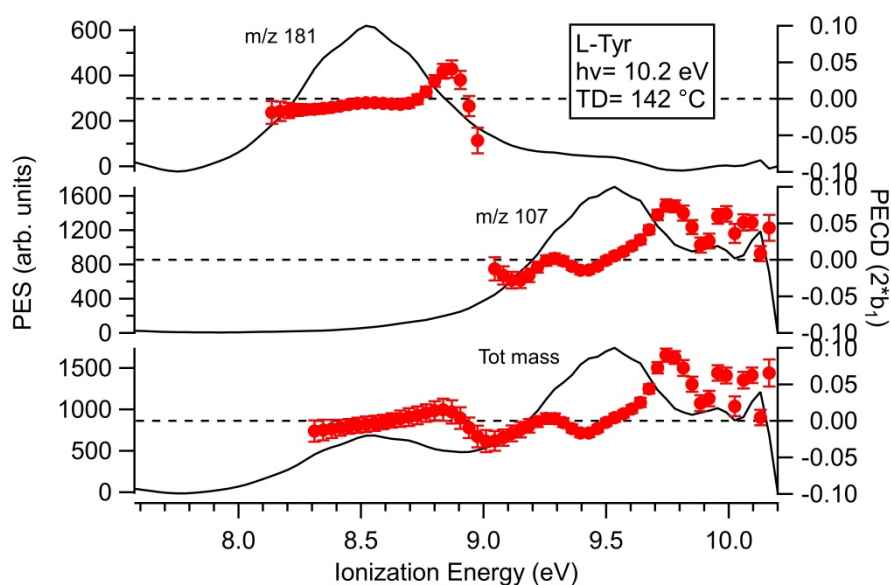
Comme nous pouvons le voir sur les PES de la Figure 101, à 9.5 eV le PES correspondant à Tyr montre une bande large ayant des structures congestionnées entre les énergies 8-9 eV qui correspondent aux orbitales HOMO, HOMO-1 localisées sur des orbitales  $\pi$  du noyau aromatique (cf Tableau 9). A  $h\nu = 10.2$  eV, une deuxième bande large apparaît dans la gamme d'énergies entre 9-10 eV, centrée autour de 9.4 eV, et qui correspond à l'orbitale

HOMO-2 de caractère mixte :  $n_N$ ,  $n_O$ ,  $(C_\alpha-C_\beta)$ ,  $(C_\alpha-C)$ ,  $n_{OH}$ . A  $h\nu = 12$  eV, nous ionisons les orbitales HOMO-3 et HOMO-4 centrées autour de 10.8 eV et 11.3 eV, respectivement, comme indiqué sur notre PES expérimental. Notre PES global est en très bon accord avec la littérature.

**Tableau 9:** Valeur des énergies d'ionisation verticale de la tyrosine calculées dans les études antérieures

Orbitale moléculaire (OM)	Type de l'OM	Energie d'ionisation verticale (eV)		
		Plekan et al. <sup>219</sup> (expérience)	Cannington et al. <sup>189</sup> (expérience)	Dehareng et al. <sup>168</sup> (Ab Initio)
HOMO	$\pi_1$	8.47	8.5	7.94
HOMO-1	$\pi_2$			8.84
HOMO-2	$n_O, n_N, n_{OH}$ $\sigma(C_\alpha - C_\beta)$ , $\sigma(C_\alpha - C)$	9.56	9.4	9.67
HOMO-3	$n_N, n_O, n_{OH}$ $\sigma(C_\alpha - C_\beta)$	10.75	10.8	10.82
HOMO-4	$\pi_3$	11.3	11.3	11.45
HOMO-5	$[\pi(C=O)-n_{OH,p}]$	11.9	12	

Si nous nous concentrons sur le PECD de la L-tyrosine à  $h\nu = 8.8$  eV. Ce dernier montre une très faible intensité proche de zéro avec de larges barres d'erreurs. Ceci est probablement dû au chevauchement des orbitales HOMO et HOMO-1 ainsi qu'à la présence de plusieurs conformères de Tyr (sans doute 2 fois plus que le Trp<sup>223</sup>) congestionnées dans le PES à cette énergie de photon. L'intensité du PECD varie en changeant l'énergie de photon pour atteindre un maximum de  $\sim 5\%$  à Lyman- $\alpha$ , et dépend clairement des orbitales, mais varie également dans une orbitale donnée pour différents conformères et potentiellement pour différent mode de vibration. Prenons le cas à  $h\nu = 10.2$  eV, où les données d'images électroniques ont été filtrées en masse (cf Figure 102).



**Figure 102:** PECD et PES de L-Tyr enregistrées à 10.2 eV avec la méthode TD à TTD = 142 °C avec filtrage sur le parent ( $m/z$  181) et le fragment ( $m/z$  107).

Nous notons sur la figure 102, un PECD très structuré avec une tendance différente visible le long du PES filtré sur la masse totale, avec deux bandes larges centrées autour de 8.5 eV et de 9.5 eV qui correspondent aux orbitales (HOMO, HOMO-1) et HOMO-2, respectivement d'après le Tableau 9. Tyr présente, apparemment, une fragmentation spécifique à l'orbitale. En particulier, le pic centré autour 8.5 eV conduisant à l'ion parent intact  $m/z$  181, présente un PECD avec une valeur négative de  $\sim 1\%$  correspondant à l'orbitale HOMO (centré d'après les calculs autour de 8 eV), et un PECD positif de magnitude plus élevé de l'ordre de  $\sim 4\%$  sur l'orbitale HOMO-1 (centré autour de 8.8 eV).

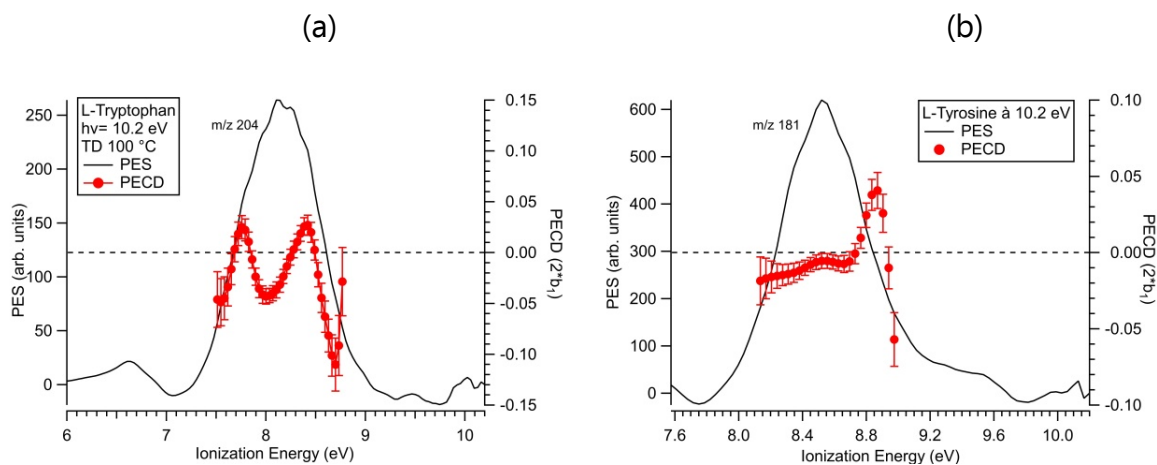
Sur la deuxième bande centrée autour de  $\sim 9.5$  eV (HOMO-2), le PECD présente également des valeurs différentes, à cause de la présence de différents conformères de Tyr dans nos conditions expérimentales, avec une magnitude maximale de  $\sim 9\%$  en fin de bande.

Afin de voir l'effet de la température, nous avons voulu collecter d'autres mesures de PES et PECD pour l'autre énantiomère (D-Tyrosine) en fonction de l'énergie d'ionisation, obtenues pour différentes énergies de photons allant de 8.8 eV à 11 eV, avec la méthode du TD à  $T = 240$  °C. Mais à cause d'un problème de contamination sur notre TD (non nettoyé), nous avons eu de mauvaises données, difficiles à exploiter et que nous ne

présentons donc pas ici.

### 3 PECD de la Trp et Tyr à l'énergie astrophysiquement pertinente : La Lyman- $\alpha$

Nous avons enregistré le PECD de l'énantiomères L pour les deux acides aminés Trp et Tyr sur les figures 103 (a) (b) à l'énergie astrophysiquement pertinente : la Lyman  $\alpha$  (10.2 eV). Les données d'image électronique ont été filtrées en masse sur le parent Trp ( $m/z$  204) avec le TD à  $T = 100^\circ\text{C}$ , et sur le parent Tyr ( $m/z$  181) avec le TD à  $T = 142^\circ\text{C}$ .



**Figure 103:** PECD et PES de (a) L-Trp et (b) L-Tyr enregistrés à 10.2 eV avec la méthode de TD à  $TTD = 100^\circ\text{C}$  et  $TTD = 142^\circ\text{C}$ , filtrés sur le parent Trp ( $m/z$  204) et le parent Tyr ( $m/z$  181) respectivement.

Les valeurs du PECD sont en moyenne d'environ 4 % sur le parent Trp avec le TD à la température  $T_{TD} = 100^\circ\text{C}$  et d'environ  $\sim 2\%$  sur le parent Tyr avec le TD à la température  $T_{TD} = 142^\circ\text{C}$  (cf Figure 103). Un résultat important et immédiat est que pour les températures utilisés (et que nous ne sommes pas en mesure d'extrapoler aux basses température de l'ISM comme nous l'avons fait pour la Proline), le signe des PECD observé pour les bandes conduisant à l'ion parent Trp ( $m/z$  204) et à l'ion parent Tyr ( $m/z$  181) à l'énergie astrophysiquement pertinente le Lyman- $\alpha$  (10.2 eV), confirme la cohérence avec l'alanine et la proline: i.e. même signe pour une hélicité donnée de la lumière et pour un énantiomère donné.

La tyrosine fait partie des acides aminés protéiques trouvés avec des abondances modestes dans les météorites de Murchison et Allan Hills<sup>232</sup>, jusqu'à présent. En général, la présence de ces acides aminés chiraux dans les météorites avec une prédominance de

l'énantiomère L, est un indicateur soutenant l'hypothèse de leur origine extraterrestre. Mais, à cause de leurs faibles abondances dans les extraits de la météorite leur ee n'a pas pu être mesuré. De fait, les aa aromatiques sont communément considérés comme étant un ajout tardif (les 3 derniers) au code génétique<sup>180</sup>. Il est possible qu'ils aient été recrutés au cours du développement de la vie. Il n'est donc pas certain, qu'il faille chercher une origine physico-chimique extraterrestre à leur formation avec des ee. Cependant des travaux ont été menés dans ce sens. Ainsi, des premiers résultats probants ont été obtenus par Garay<sup>233</sup>, qui a détecté de petites différences dans les spectres d'absorption UV des deux énantiomères D/L de la tyrosine, après une exposition de 18 mois à des rayons- $\beta$  d'un échantillon initialement racémique. Des expériences ultérieures ont produit des effets asymétriques très faibles<sup>233</sup> ou nuls<sup>234</sup> et ont été considérées comme non concluantes et contradictoires.

Quant au tryptophane, à notre connaissance aucune étude n'a indiqué sa présence dans l'ISM/CSM. Ainsi, nos résultats (à Lyman- $\alpha$ ) de PECD sur le Trp et la Tyr ouvriront, peut-être, des voies de recherche vers l'exploration de la pertinence de ces acides aminés aromatiques pour l'origine abiotique de l'homochiralité de la vie.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, une étude TPEPICO/PES/PECD purement expérimentale a été réalisée sur deux acides aminés aromatiques (Trp et Tyr) produits en phase gaz par la méthode TD à différentes températures, montrant un PECD bien structuré, oscillant, et révélant un schéma de fragmentation différent de celui de Pro, dépendant aussi de la température. A ce titre, le rapport P/F du Trp nous a servi de « thermomètre moléculaire » parfaitement documenté. Du fait de la présence a priori de nombreux conformères, et de l'absence de calculs, l'approche est restée phénoménologique et les données de PES/PECD obtenues nécessiteraient une rationalisation par des calculs adéquats. Cependant, ces données PECD sur les aas aromatiques constituent une base de données utile pour l'étude du PECD de nanoparticules (NPs) biofonctionnalisées (de type Au/Ag + Trp/Tyr) qui sont des interfaces modèles métal/matière biologique. Enfin, le signe du PECD observé sur les parents Trp et

Tyr à l'énergie du Lyman- $\alpha$  est le même pour une hélicité donnée que celui de Pro et Ala, montrant la cohérence du scénario astrophysique lié à l'origine de l'homochiralité, même si ce résultat est moins significatif que celui sur la Pro, l'origine astrophysique des aromatiques n'étant pas totalement établie.

---

## Chapitre 5 - Extension vers des systèmes plus complexes à base d'acides aminés

---

Après l'étude de monomères libres d'acides aminés, nous nous penchons ici sur l'extension vers des systèmes plus complexes à base d'acides aminés dont nous ferons une étude essentiellement expérimentale et phénoménologique afin d'explorer pour la première fois en termes de PECD les frontières vers les dipeptides et les nanoparticules (NPs) isolées, une démarche « bottom-up » vers la complexité moléculaire.

### A - Les dipeptides

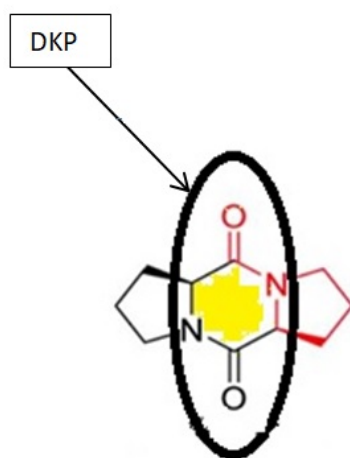
#### 1 Le dipeptide cyclo Pro-Pro

Les dipeptides cycliques constituent une classe importante de biomolécules à groupes multifonctionnels. De nombreux dipeptides cycliques présentent des activités biologiques prometteuses, telles que des propriétés anticancéreuses, antibactériennes, antivirales, antifongiques, anti-inflammatoires et anticoagulantes ou antiathérogènes. Les peptides cycliques, en général, sont des outils importants en chimie médicale car ils présentent une flexibilité de conformation réduite par rapport à leurs précurseurs linéaires, ce qui améliore la stabilité métabolique et, éventuellement, l'activité biologique<sup>235</sup>.

Le cyclo-dipeptide de proline, c-Pro-Pro, molécule difficile à produire en phase gazeuse, contient la proline: un acide aminé chiral qui joue un rôle important dans la structure des

protéines<sup>236</sup>. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 3, la proline contient un cycle pyrrolidine qui confère aux biopolymères riches en proline une flexibilité conformationnelle et des propriétés structurales spécifiques. Les études antérieures confirment la présence de quatre principaux conformères de proline en phase gazeuse<sup>186</sup>.

Par rapport au monomère Pro, le dipeptide cyclique c-Pro-Pro présente une restriction conformationnelle, en raison des anneaux de sa chaîne latérale et de son squelette cyclique<sup>237</sup>, ce qui en fait un dipeptide conformationnellement semi-flexible, à deux centres chiraux. De façon plus général, il est à noter que depuis que la structure cristalline de 2,5-Dikétopipérazines (DKP) a été observée pour la première fois par R. Corey en 1938<sup>238</sup> (cf Figure 104), les dérivés de DKP<sup>239</sup> tels que c-Pro-Pro ont suscité une attention particulière en raison de leur utilisation potentielle dans de nombreuses applications pharmacologiques, par exemple, comme antibactériens, antitumoraux, anticancéreux et antiviraux...etc.



**Figure 104:** Représentation chimique de la cyclo Pro-Pro, qui est un dérivé de 2,5-Dikétopipérazines (DKP), indiqué par une ellipse dans la figure.

La conformation du cycle pyrrolidine dans les dérivés cyclique de proline est un sujet discuté dans la communauté scientifique, qui a été étudiée en solution par spectroscopie RMN<sup>240</sup> et par VCD/CD<sup>239</sup> et par UV-CD (théorie)<sup>237</sup>. L'activité optique du dipeptide Pro-Pro a été, aussi étudiée expérimentalement par spectroscopie ROA en solution<sup>241 242</sup>. Bour et al.<sup>242</sup> confirment la présence d'une conformation de basse énergie prédominante à température ambiante, observée par cristallographie et RMN. A notre connaissance, il



n'existe aucune étude publiée sur c-Pro-Pro en phase gaz tant pour les aspects purement structuraux (conformères) que chiroptiques.

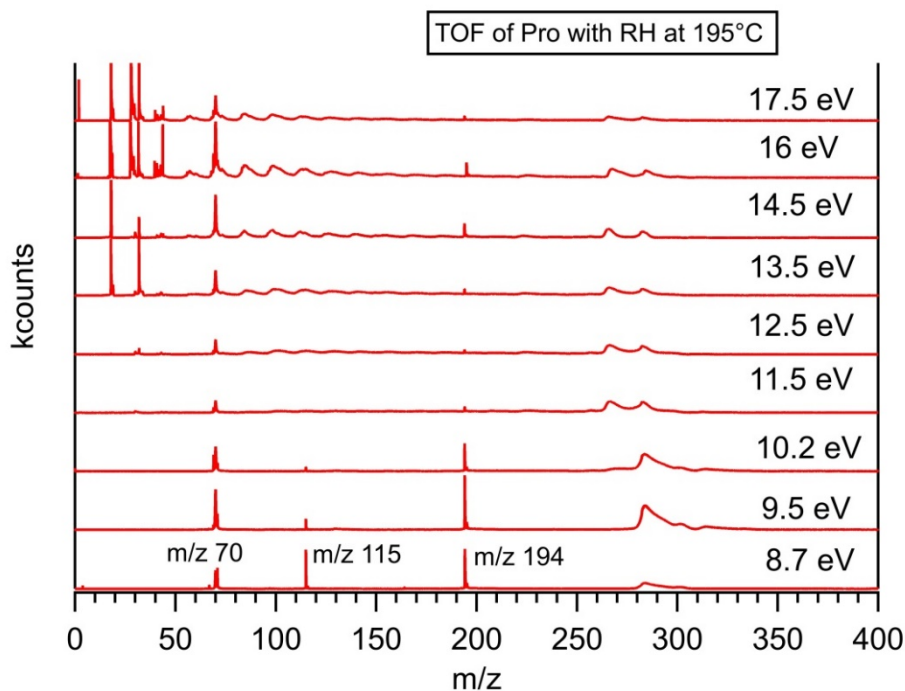
Dans le cadre de cette thèse, nous avons enregistré le PES/PECD du cyclo (D-Pro-D-Pro) en phase gaz pour différentes énergies de photons (voir plus loin). La sensibilité du PECD au potentiel moléculaire nous permettra de faire une analyse conformationnelle qualitative du dipeptide Pro-Pro. Vu la complexité de sa structure, notre étude sera purement expérimentale à ce stade même si des calculs de PECD sont en cours.

## **1.1 Production en phase gaz**

Nous avons utilisé la technique de chauffage résistif (RH) dans un four couplé à une expansion adiabatique, pour produire le dipeptide cyclique D-Pro-D-Pro en phase gaz. La technique permettant de produire D-Pro-D-Pro est la même que celle utilisée pour Pro en mode RH (cf Chapitre 3). Elle consistait à déposer 1 g de poudre de D-Proline (fournie par Aldrich), sur des minces couches de laine de verre en sandwich, pour éviter/limiter le contact direct avec le métal et la dégradation de l'échantillon. Le réservoir a été placé dans un four en acier inoxydable à température contrôlée chauffé à 195 °C (en fait sensiblement plus, cf chapitre 3). La vapeur produite a été mélangée à 0.5 mbar d'hélium puis détendue via une buse de 70  $\mu\text{m}$  chauffée à 210 °C (pour éviter de boucher la buse), et double skimmée pour former le faisceau moléculaire.

En chauffant la proline à 195 °C, nous avons pu la polymériser et produire la cyclo D-Pro-D-Pro à différentes énergies de photons. Au début, cet effet n'était pas recherché et était plutôt un inconvénient pour l'expérience, mais une fois que nous avons compris l'origine de la masse  $m/z$  194 (cf Chapitre 3) et que nous l'avons attribuée au dipeptide cyclique Pro-Pro, nous étions très heureux d'avoir induit ce processus de polymérisation qui s'arrête au niveau du dipeptide (et ne se poursuit pas vers de plus gros polypeptides) en raison de sa nature cyclique. Une belle aubaine, dont l'exploitation est rendue possible via le schéma  $i^2$ PEPICO de DELICIOUS 3, permettant des mesures d'AR-PES sur des échantillons sélectionnés en masse et ce de façon multiplexe.

Nous avons enregistré les TOFs de D-Pro-D-Pro à différentes énergies de photons allant de 8.7 eV à 17.5 eV (cf Figure 105).



**Figure 105:** Spectres de masse de D-Pro ( $m/z$  115) et D-Pro-D-Pro ( $m/z$  194), présents ensemble comme neutres dans le jet, enregistrés à différentes énergies de photon en utilisant la méthode RH.

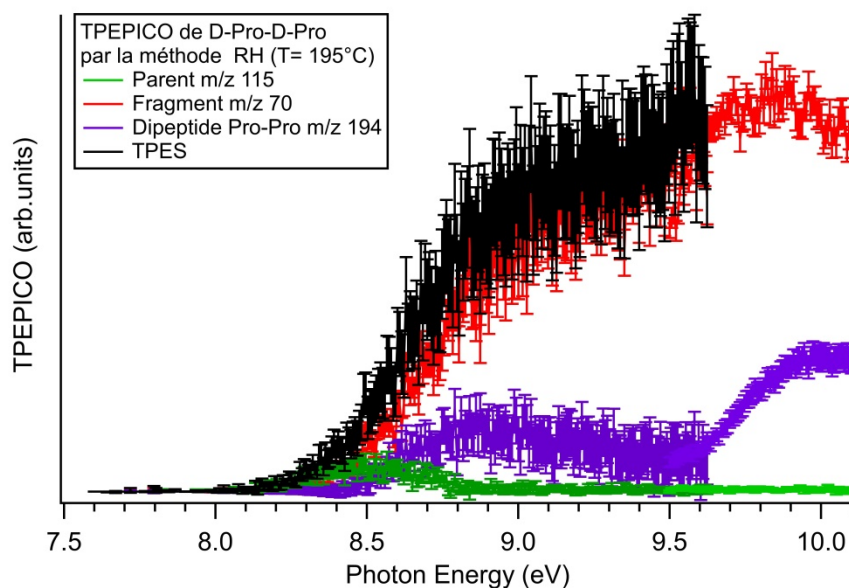
D'après les spectres de TOF, le dipeptide parent Pro-Pro ( $m/z$  194) que nous avons fortuitement produit est observé en tant que sous-produit à toutes les énergies de photons (cf Figure 105). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, nous pouvons nettoyer le spectre en utilisant le puissant filtrage par ROI pour éliminer les composés thermiques et attribuer plus précisément les pics. Comme vu précédemment (cf Chapitre 3), nous avons noté la présence du cyclo D-Pro-D-Pro de masse  $m/z$  194 dans le TOF après la sélection des ions supersoniques (filtrage ROI) (cf Figure 58 du chapitre 3). La largeur du pic à  $m/z$  194 (étroit = froid) indique une décomposition neutre dans le four, i.e. qu'il s'est formé en tant que produit natif neutre dans le four, en établissant un pont entre deux molécules de prolines avec deux liaisons peptidiques et la perte de deux molécules d'eau (cf Figure 104).

Nous verrons plus loin que ce composé est bien chiral, et représente la première étape de la polymérisation de la proline en phase gaz. Ce résultat frappant nous a incités à

déterminer sa structure en étudiant sa spectroscopie de photoélectron, pour la première fois, sur la gamme VUV.

## 1.2 TPEPICO

Nous avons enregistré les spectres photoélectron de seuil du D-Pro-D-Pro (courbe violette) visible sur la figure 106.



**Figure 106:** TPEPICO corrigé en fonction du flux de photons correspondant au parent Pro m/z 115 (courbe verte), au fragment m/z 70 (courbe rouge), et au dipeptide m/z 194 (courbe violette) obtenus par la méthode RH. Le TPES est la somme des courbes TPEPICO (courbe noire).

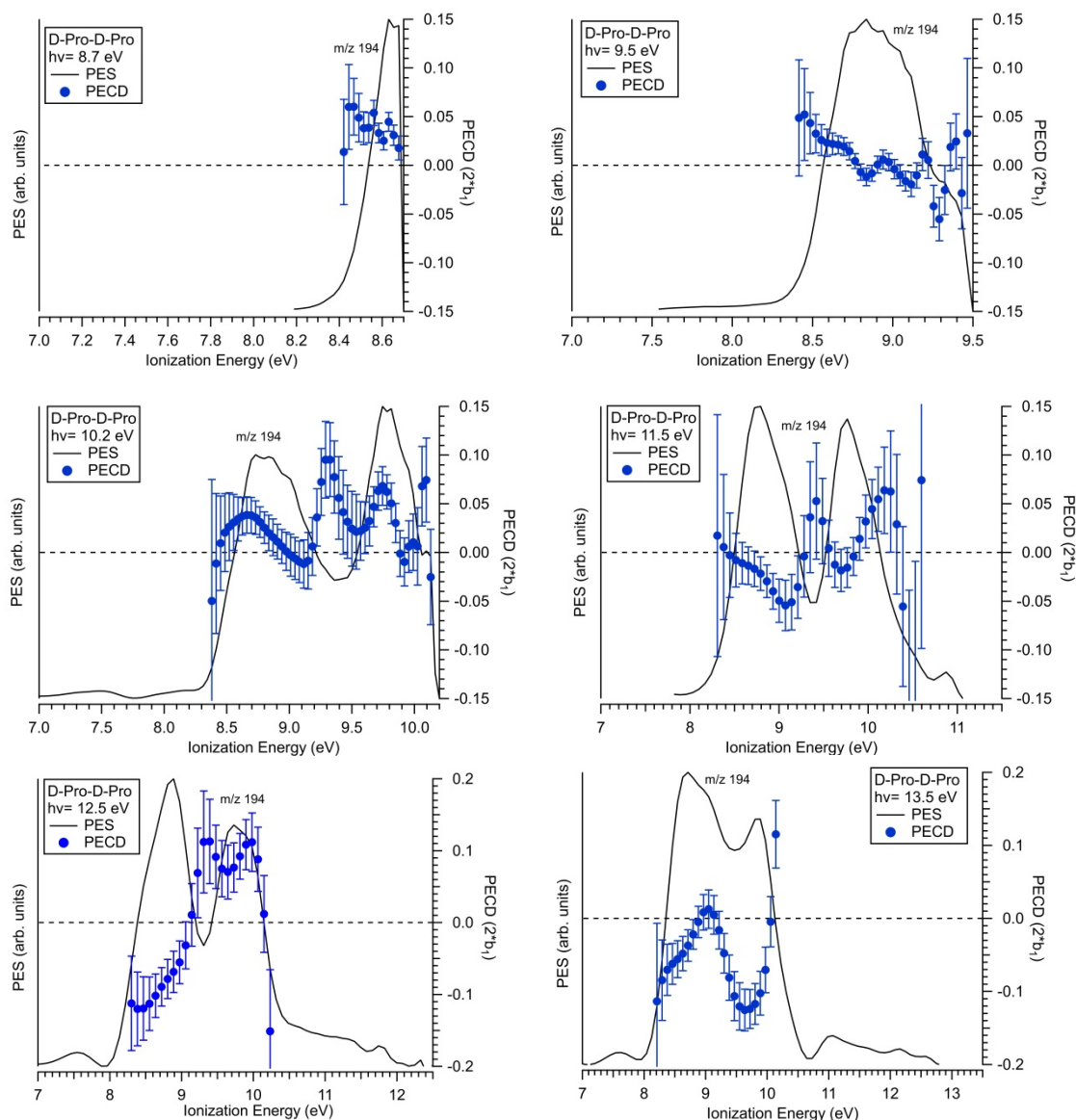
D'après le TPEPICO de D-Pro-D-Pro (cf Figure 106), nous notons que l'énergie d'ionisation adiabatique déterminée pour la première fois du dipeptide Pro-Pro est située autour de 8.4 eV, et que le TPES filtré sur m/z 194 présente deux bandes centrées à ~ 8.9 eV et ~ 9.9 eV, sur lesquelles nous revenons plus loin. Une analyse RMN<sup>242</sup> en solution basée sur le couplage spin-spin a indiqué la présence d'un mélange de conformères répartis entre trois géométries avec un ratio de population plus élevé pour la conformation « Platter » (voir plus loin). Si cette hypothèse est correcte, les deux bandes visibles dans notre TPEPICO de D-Pro-D-Pro pourrait en partie impliquer des effets de conformation (en plus de différents états électroniques).

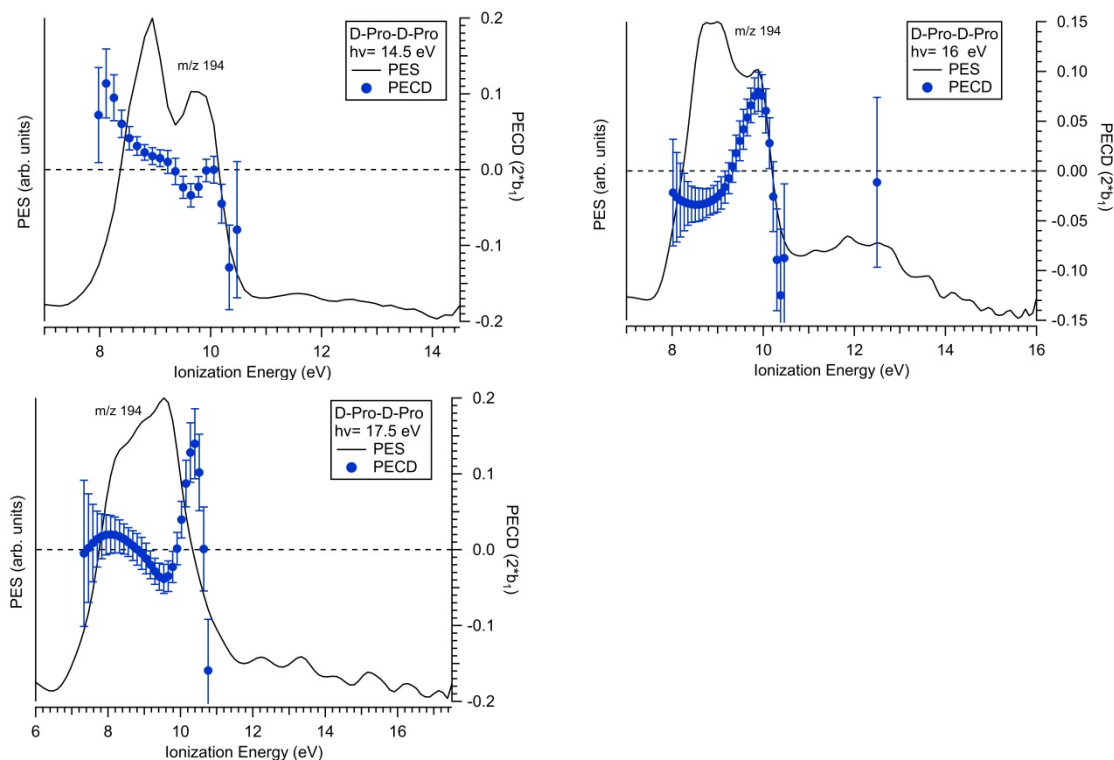
Nous remarquons sur le TPEPICO (cf Figure 106) (ainsi que sur les TOFs de la Figure 105) que le rapport dipeptide/parent (Pro) augmente lorsque l'énergie des photons augmente.

Ceci pourrait être dû au fait que le dipeptide est plus stable vis à vis du rayonnement VUV que le monomère, en raison de sa structure très compacte et verrouillée. Néanmoins, au vu du mélange de molécules présentes dans le jet, il est difficile d'observer clairement la fragmentation de D-Pro-Pro. Dans la suite nous limiterons notre analyse PES/PECD aux deux premières bandes qui conduisent au parent, quel que soit  $h\nu$ , en filtrant les données pour  $m/z$  194.

### 1.3 PES/PECD du D-Pro-D-Pro

Nous avons enregistré pour la première fois, les PES et PECD du Cyclo (D-Pro-D-Pro) en fonction de l'énergie d'ionisation à 9 énergies de photons (8.7 eV, 9.5 eV, 10.2 eV, 11.5 eV, 12.5 eV, 13.5 eV, 14.5 eV, 16 eV, 17.5 eV) (cf Figure 107).

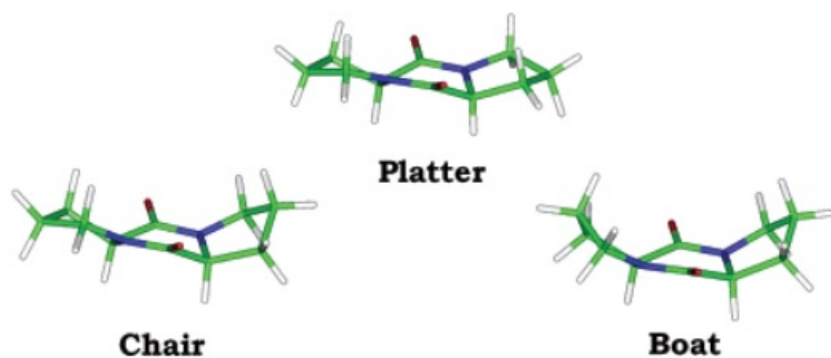




**Figure 107:** PES et PECD de cyclo D-Pro-D-Pro enregistrés à différentes énergies de photons allant de 8.7 eV à 17.5 eV avec la méthode RH, filtrés sur  $m/z$  194.

Sur la figure 107 on voit un PES qui montre deux bandes centrés vers  $\sim 8.7$  eV et  $\sim 9.5$  eV. Les courbes de PECD apparaissent fortement structurées avec deux bandes clairement séparées, avec souvent un changement de signe sur le PES, oscillant avec l'énergie des photons pour une région donnée et des valeurs maximales de 12% à 12.5 eV.

La structure du dipeptide Pro-Pro contenant un système tricyclique limite considérablement sa flexibilité. Des études antérieures<sup>237 242</sup> ont identifié les trois conformères les plus stables du dipeptide Pro-Pro en solution, appelés « Platter », « chair » et « boat » (cf Figure 108). L'anneau interne à six chaînons du dipeptide Pro-Pro est relativement rigide et non influencé par la conformation des chaînes latérales. Par suite, la conformation « Platter » a une symétrie  $C_2$ . Cependant, la plupart des modes ne peuvent pas être localisés en raison du fort couplage mécanique dans le système tricyclique et du couplage excitonique entre les parties moléculaires liées à la symétrie  $C_2$ <sup>237 242</sup>.



**Figure 108:** Représentation tridimensionnelle des conformations de cyclo (L-Pro-L-Pro) les plus stables, d'après<sup>237</sup>.

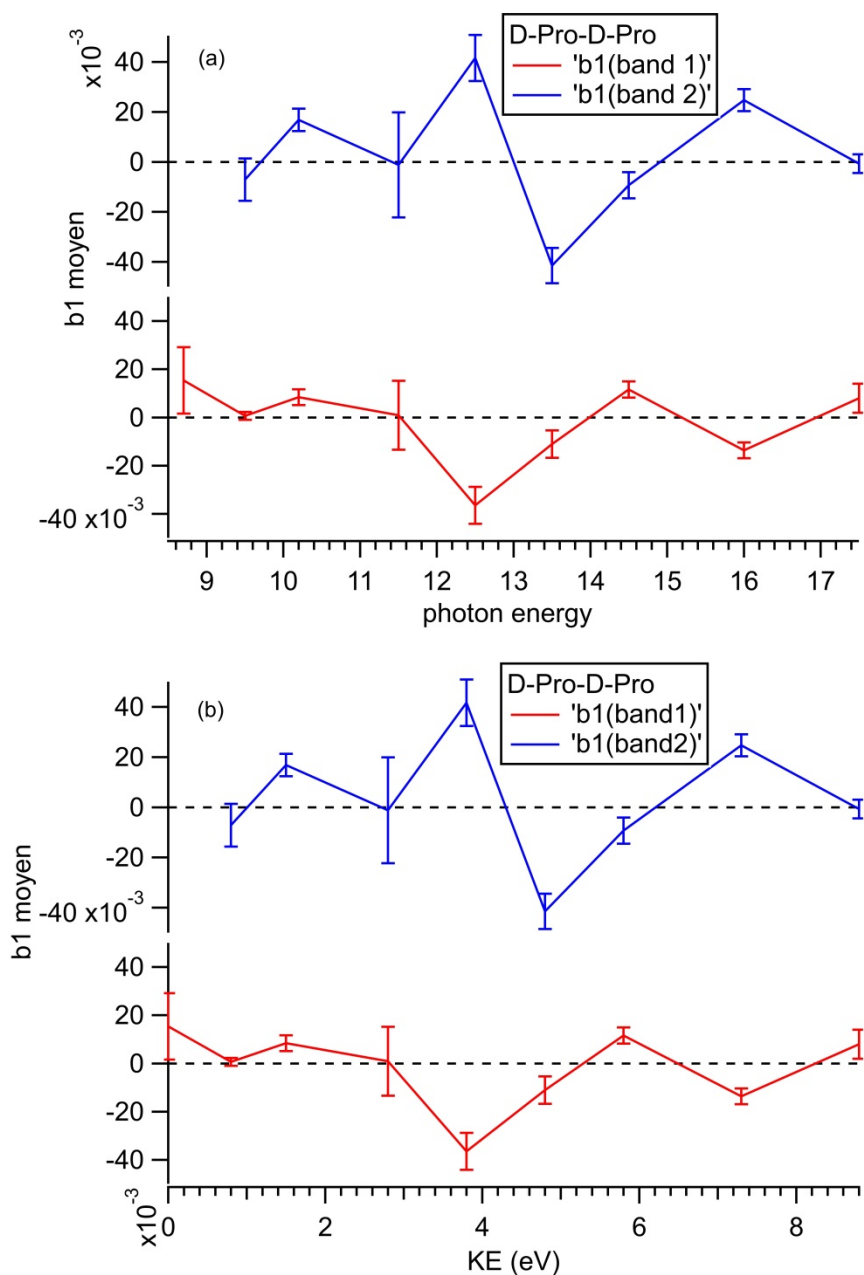
Si nous prenons les énergies des trois conformères les plus stables (en phase gaz) calculés dans cette étude, et réalisons une distribution de Boltzmann de l'abondance relative de chaque conformère à notre température expérimentale, i.e. à la température interne du four  $T = 327^\circ \text{C} = 600 \text{K}$ , déterminée pour Pro dans le chapitre 3. Nous trouvons une distribution de 85.34 % pour le conformère « Platter », 12.46 % pour le « chair » et 2.19 % pour le « boat ». Une analyse conformationnelle approfondie utilisant des calculs PECD CMS- $X\alpha$  permettrait d'affiner le paysage conformationnel du c-Pro-Pro.

Dans notre étude, et afin d'analyser les contributions des pics congestionnés en termes de  $b_1$ , nous filtrons les données expérimentales sur la masse  $m/z$  194, puis les  $b_1$  expérimentaux sont extraits à l'aide d'un fit Gaussien multi-pic conduisant à une moyenne pondérée par le PES sur toute la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes étudiées.

Or, d'après les calculs B3LYP réalisés par Ivan Powis, les orbitales HOMO et HOMO-1 sont localisées sur les deux groupements C=O, avec des  $IE_v$  vertical  $\sim 8.4 \text{eV}$  (pour les deux orbitales), pour les 3 conformères les plus stables considérés de D-Pro-D-Pro. Les orbitales HOMO-2 et HOMO-3, sont plus délocalisées autour du cycle central (C=O+2N) avec une  $IE_v \sim 9.8 \text{eV}$ , de pour le conformère le plus stable (« Platter ») et  $\sim 10 \text{eV}$  pour les conformères « boat » et « chair ».

Vu que notre PES présente deux bandes séparées centrées autour de  $\sim 8.7 \text{eV}$  et  $\sim 9.7 \text{eV}$  (cf Figure 107), et afin de comparer la tendance et les valeurs de  $b_1$  correspondant à

chaque bande, nous réalisons un fit gaussien sur ces deux bandes, qui correspondent aux deux paires d'orbitales (HOMO/HOMO-1) et (HOMO-2/HOMO-3) respectivement, d'après nos calculs. (cf Figure 109).



**Figure 109:** (a) Extraction du  $b_1$  expérimental pondéré via un fit gaussien des bandes 1 (orbitales HOMO, HOMO-1) et 2 (orbitales HOMO-2, HOMO-3), centrées autour de 8.7 eV et 9.7 eV respectivement, sur une large gamme d'énergie de photon allant de 8.7 eV à 17.5 eV pour D-Pro-D-Pro, (b) la même courbe est aussi représentée en fonction de l'énergie cinétique (KE).

Pour les deux paires d'orbitales, le PECD ( $2b_1$ ) varie pour les deux bandes en fonction de  $h\nu$ , et atteint une valeur maximale de l'ordre de 8 % pour les deux bandes à 12.5 eV avec des signes opposés comme nous le voyons sur les courbes de fit (cf Figure 109). Sur la

courbe en KE, on voit que les deux bandes donnant des  $b_1$  marqués (0.04) pour KE  $\sim$  3.8 eV avec une forte oscillation, signe peut être d'une résonance de forme à cette énergie cinétique.

Le dipeptide Pro-Pro est une grosse molécule contenant beaucoup d'atomes, ce qui le rend un système difficile à modéliser. Jusqu'ici, nous avons pu distinguer à l'aide du PECD, deux paires d'orbitales du dipeptide D-Pro-D-Pro qui se manifestent dans deux bandes séparés visibles sur notre PES expérimental à différentes énergies de photons, même si on ne peut exclure la présence d'une troisième bande vers 9.2 eV avec un comportement singulier (cf fig. 107 à 10.2 et 11.5 eV) où le PECD semble donc «spectralement» plus riche, plus résolue, grâce à des changements de signe, que le PES, une situation déjà rencontrée sur le camphre<sup>83</sup>.

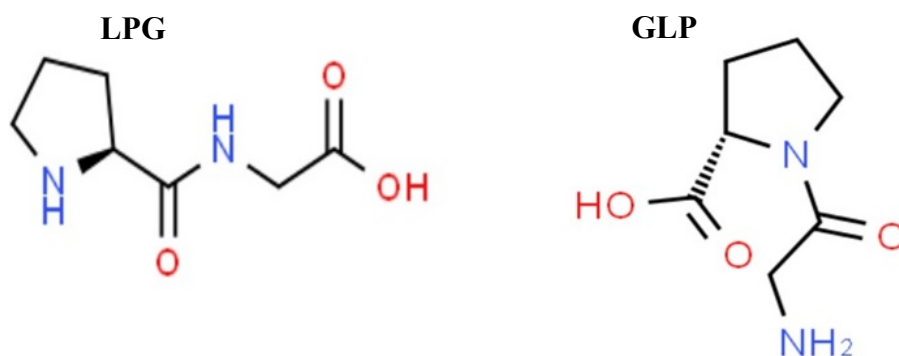
Le PECD varie dans une même bande en raison de différents états électronique ainsi que la présence de différents conformères de Pro-Pro plausibles dans nos conditions expérimentales. Ceci nécessite d'être confirmé à l'avenir par des calculs de PECD prenant en compte la géométrie des conformères. Pour l'heure, on peut sans doute relier les valeurs élevées du PECD très structurés de c-Pro-Pro au fait qu'un nombre limité de conformères sont impliqués, et que ces conformères diffèrent par des « ring puckering » qui induisent d'après le cas de Pro (monomère) moins de changement de  $b_1$  que la rotation de COOH (cf Figure 82 du chapitre 3). L'analyse comparative du PECD expérimental et théorique pourrait donner des informations intéressantes en termes de structures et notamment sur le paysage conformationnel de c-Pro-Pro.

## **2 Les dipeptides Pro-Gly/ Gly-Pro**

La flexibilité moléculaire des protéines est un facteur crucial dans la détermination de leur activité biologique. On trouve fréquemment la proline (Pro) dans les peptides biologiquement actifs, y compris les hormones peptidiques. Généralement, l'étude des peptides contenant la proline permet de déterminer les facteurs qui influent sur l'équilibre entre les liaisons peptidiques cis et trans.



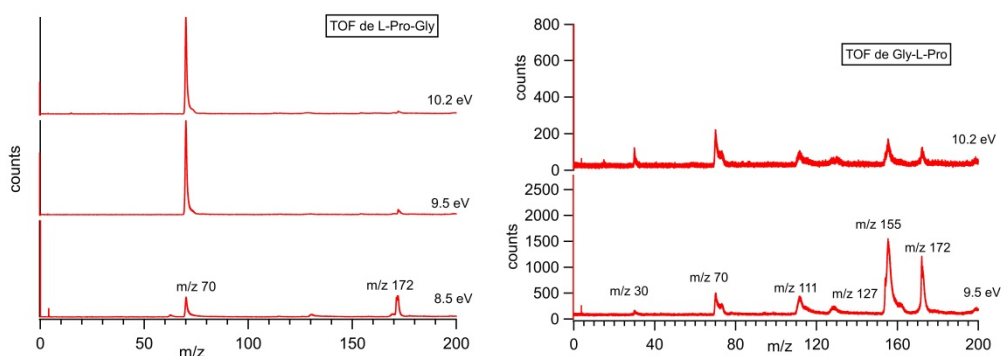
Selon l'échelle de flexibilité conformationnelle, l'introduction de la glycine (Gly) dans un peptide augmente sa flexibilité conformationnelle, tandis que celle de Pro le rend plus rigide<sup>243</sup>. Ainsi, Pro et Gly se retrouvent fréquemment dans les «  $\beta$  turns ». De ce fait, les dipeptides simples telles que Pro-Gly et Gly-Pro se sont révélés être des modèles pratiques pour l'étude du repliement des peptides et protéines. Notamment, la flexibilité conformationnelle de Pro-Gly a été étudiée à l'aide de modèles pertinents par spectroscopie RMN et par activité optique Raman (ROA)<sup>244</sup>. Par spectroscopie micro-onde en jet (CP-FTMW), Leon et al.<sup>245</sup> ont montré que Gly-Pro existait sous la forme de 3 conformères principaux, alors que Pro-Gly n'existerait que sous la forme d'un seul conformère<sup>246</sup>. Des études antérieures par spectroscopie de masse tandem<sup>247</sup> ont démontré que les voies de fragmentation par CID des peptides chargés dépendent de manière significative de l'identité et de la position des acides aminés qui les constituent. Il a notamment été constaté que les résidus Pro et Gly ont tendance à se fragmenter au niveau de leurs liaisons peptidiques (N-terminales). Toujours sur des ions piégés, des études de photodissociation UV de peptides contenant la proline ont révélé une rupture spécifique des liaisons C-C et C-N proches du résidu Pro, confirmant que la conformation du résidu Pro peut également jouer un rôle important dans la fragmentation<sup>236</sup>. Dans cette partie, afin d'avoir un aperçu sur la photofragmentation des peptides contenant la proline ainsi que leurs propriétés chiroptiques étudiées pour la première fois, deux dipeptides contenant la proline, L-Pro-Gly et Gly-L-Pro (cf Figure 110) ont été étudiés expérimentalement.



**Figure 110:** Structure chimique de L-Pro-Gly (LPG) et Gly-L-Pro (GLP).

## 2.1 Production en phase gaz

Des aérosols de LPG et GLP acheté chez proteogenix (custom made) ont été produits, par nébulisation d'une solution de concentration 1g/L (dans H<sub>2</sub>O). Nous avons mesuré le temps de vol (TOF) de L-Pro-Gly (LPG) et Gly-L-Pro (GLP) (cf Figure 111), photoionisés à différentes énergies de photons avec la méthode du TD, allant de  $h\nu = 8.5$  eV à  $h\nu = 10.2$  eV, à la température de 300 °C à l'extrémité du TD, i.e.  $T = 142$  °C au bout du TD d'après notre courbe d'étalonnage.



**Figure 111:** Temps de vol (TOF) de la L-Pro-Gly et Gly-L-Pro enregistrés à différentes énergies de photon ( $h\nu$ ).

Comme nous pouvons le voir sur les TOFs des deux dipeptides (cf Figure 111), le processus de photoionisation induit des voies de fragmentations très différentes pour les deux systèmes, dépendants de la position des deux acides aminés Pro et Gly.

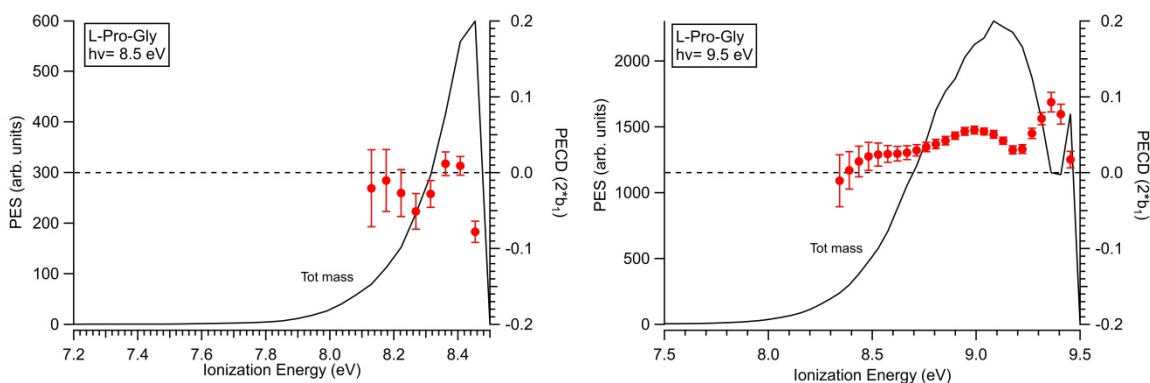
En effet, à 8.5 eV, le LPG de masse  $m/z$  172 apparaît, accompagné de son seul fragment de masse 70. Ce dernier est issu d'un processus d'ionisation dissociative par la rupture de la liaison C <sub>$\alpha$</sub> -C proche du résidu Pro. En augmentant l'énergie de photon, le parent LPG diminue, laissant place à son fragment majoritaire  $m/z$  70.

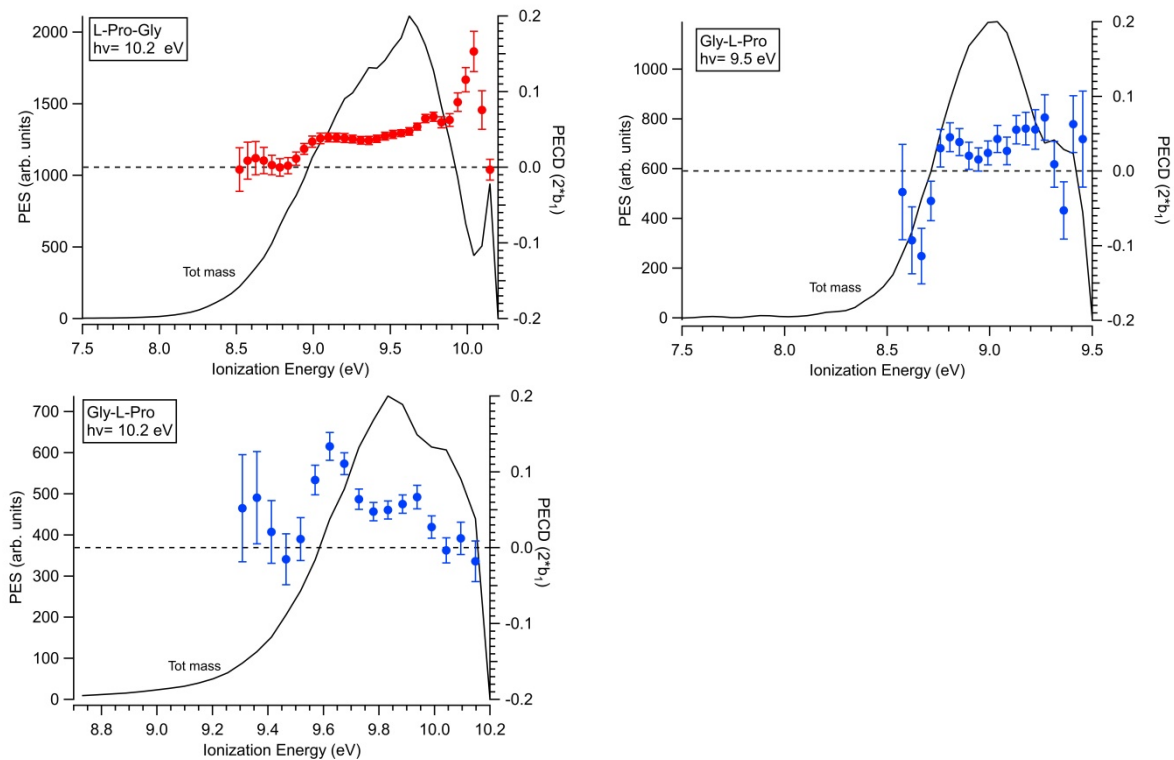
Cependant, le dipeptide GLP montre une fragmentation différente du LPG. En effet, à 9.5 eV, nous notons la présence des masses fragments suivantes sur nos spectres de temps de vol (TOFs) :  $m/z$  155,  $m/z$  127,  $m/z$  111, et  $m/z$  30. Nous avons aussi, noté la présence d'un pic large correspondant au fragment de masse 70 sur le TOF du GLP, qui provient d'une contamination dans la chambre d'ionisation par le LPG. Ceci a été confirmé en mesurant le « background » à cette énergie de photon (sans faisceau de NPs). La masse 155 sur le TOF

du GLP, pouvait provenir de la rupture de la liaison C-OH de Pro et la perte du groupe hydroxyle OH. La masse 127 provient d'un processus d'ionisation dissociative impliquant la rupture de la liaison C $_{\alpha}$ -C proche du résidu Pro et la perte du groupe COOH. Tandis que la masse 111 provient de la rupture de la liaison peptidique C-N et la perte du groupe [NH $_2$ -CH $_2$ -C=O] $^+$ . Enfin, la masse 30 pourrait correspondre au fragment NH $_2$ -CH $_2$ . Ainsi, nous avons pu conclure, en étudiant la photoionisation de ces deux peptides contenant Pro, qu'elle dépend de la position de la liaison peptidique établi entre Pro et Gly, i.e. de la position du résidu Pro par rapport à Gly.

## 2.2 PES et PECD

Les PES et les PECD des deux dipeptides L-Pro-Gly et Gly-L-Pro ont été enregistrés avec la méthode du TD à T = 142 °C, à 3 énergies de photons allant de 8.5 eV jusqu'à 10.2 eV (cf Figure 112). Notons que les cercles rouges et bleus correspondent aux PECD (2b $_1$ ) de L-Pro-Gly et Gly-L-Pro respectivement.

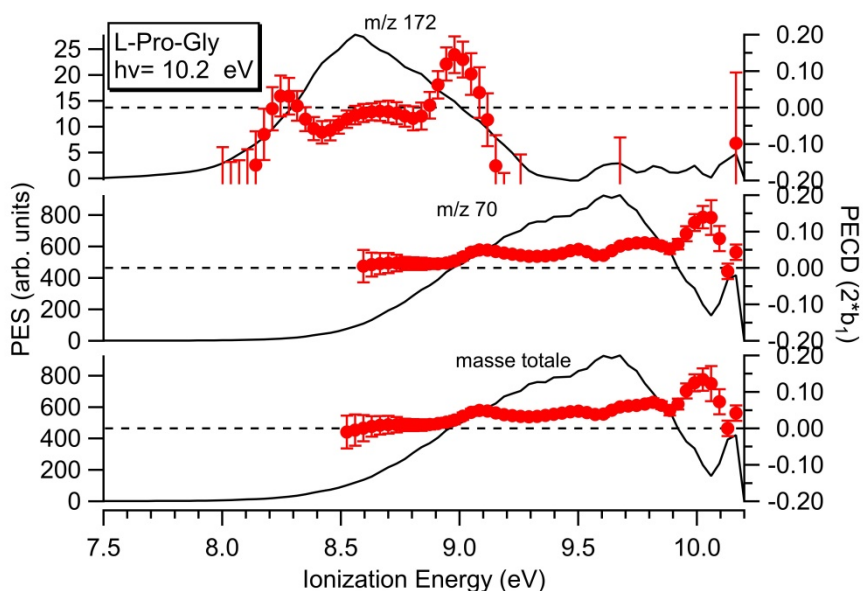




**Figure 112:** PES et PECD de L-Pro-Gly et Gly-L-Pro filtrés sur les masses totales à différentes énergies de photon allant de 8.5 eV à 10.2 eV.

Les PES de LPG filtrés sur la masse totale ( $m/z$  172 +  $m/z$  70), montrent une large bande non résolue, dans la gamme  $\sim 8$ -10 eV avec un  $IE_{ad} \sim 7.8$  eV. Le PECD change de signe et de magnitude le long de cette bande qui contient sans doute plusieurs orbitales de départ (HOMO, HOMO-1, HOMO-3...etc.) avec une intensité maximale de l'ordre de  $\sim 6\%$  à 10.2 eV.

La figure 113 montre le PECD du LPG à 10.2 eV, pour lequel les données d'image électronique ont été filtrées en masse sur le parent ( $m/z$  172) et sur son fragment majeur ( $m/z$  70), ainsi que sur la masse totale.



**Figure 113:** PECD et PES de LPG enregistrées à 10.2 eV avec la méthode RH avec filtrage sur le parent ( $m/z$  172) et le fragment ( $m/z$  70).

Nous notons un PECD très structuré sur le parent ( $m/z$  172), qui change de signe et de magnitude le long de la bande 8-9.2 eV, sans doute en raison de la présence de différents conformères de Pro-Gly et probablement de différentes orbitales, avec une intensité maximale de l'ordre de  $\sim 12$ -13 %. La masse 70 provenant de Pro montre également un PECD non nul de l'ordre de 6 %.

Nous passons, ensuite, au dipeptide GLP. Le PES de ce dernier présente aussi une structure congestionnée sur la masse totale dans la gamme d'énergie entre  $\sim 9$ -10 eV avec un IE nettement plus élevé que celui du LPG ( $IE_{ad} \sim 8.3$  eV), ce qui montre que la structure électronique est elle aussi largement impactée par la position relative des résidus Gly et Pro dans les dipeptides considérés. A 9.5 eV, le PECD de GLP atteint une valeur de l'ordre de  $\sim 8$  %, avec une valeur négative jusqu'à 8.7 eV et une valeur positive plus faible au-delà. Cependant, les valeurs du PECD à 10.2 eV sont plus intense que celles du LPG à cette énergie de photon, i.e.  $\sim 12$  % et varie le long de cette bande, en raison de la présence de plusieurs orbitales congestionnées et de différents conformères de GLP présent dans nos conditions expérimentales (au moins 3). Ceci nécessiterait dans le futur d'être confirmé par des calculs de PECD incluant la géométrie des conformères.

En attendant, on peut rationaliser de façon tentative les plus grandes valeurs en

moyenne de PECD pour Pro-Gly possédant un seul conformère par rapport à Gly-Pro qui existerait sous la forme de 3 conformères. Outre la fragmentation et le PES, le PECD dépend directement de la position relative de Gly vs Pro, un effet observé pour la première fois à notre connaissance.

## **B - Cas des nanoparticules (NPs) homochirales**

La chiralité est au cœur de nombreuses études scientifiques dans des domaines différents, les nanosciences en étant un excellent exemple. Dans cette partie, et notamment dans le but de déterminer le potentiel du PECD pour étudier les interactions non covalentes dans des systèmes présentant des chiralités moléculaires et supramoléculaires, nous nous sommes intéressés à des systèmes plus gros et encore plus complexes telles que les nanoparticules homochirales (NPs).

Des effets optiques sur des nanomatériaux de différentes géométries chirales ont été activement étudiés dans le cadre de la nanophotonique et la plasmonique chirale et des gros nanoclusters métalliques<sup>248 249 250</sup>.

Au-delà de ce contexte de la matière quasi-condensé, des études se sont penchées sur le PECD de petits agrégats chiraux. Ainsi l'étude pionnière sur le camphre<sup>92</sup>, a montré que le dimère homochiral est bien chiral et l'analyse de la distribution angulaire de photoélectron (PAD) a révélé que le paramètre  $b_1$  était très sensible à l'agrégation surtout pour les électrons lents, contrairement au paramètre  $\beta$  qui lui ne permet pas, dans la barre d'erreurs, de distinguer le monomère du dimère. Ensuite, l'étude iPEPICO sur le Glycidol<sup>91</sup> a également permis la discrimination des clusters, avec une différence significative entre les PECD du monomère, du dimère, et du trimère etc., avec une magnitude du  $b_1$  qui globalement ne décroît pas avec  $n$ , montrant la forte sensibilité de cet effet chiroptique à l'ensemble du potentiel moléculaire non local (même quand l'électron provient d'une zone éloigné du centre chiral) de longue portée, ce qui a été confirmé par une étude du même Glycidol en  $i^2$ PEPICO<sup>94</sup> qui a montré en séparant les  $[Gly]_n^\pm$  chaud et froids que les  $|b_1|$  pouvaient être élevés même pour  $n \geq 5$  dans certaines voies. Par ailleurs, d'autres études

sur des systèmes non-chiraux montre que  $\beta$  diminue franchement pour des clusters de van der waals de gaz rares comme le Xénon par rapport au  $\beta$  du monomère<sup>251</sup> et chute plus sévèrement encore pour un large  $n$ <sup>252</sup>. D'autre part, une étude portant sur de petits clusters d'eau à base de liaison hydrogène sélectionnés en taille a aussi révélé une forte baisse de  $\beta$  pour  $n$  augmentant jusqu'à  $n=6$ , avec des  $\beta$  encore plus réduits dans l'eau liquide<sup>253</sup>. Dans tous les cas pour différentes raisons (diffusion élastiques, changement d'ordre local, effet d'interférence multicentres), on assiste à une baisse/perte de l'anisotropie  $\beta$  quand la taille/complexité (non-chiral) du système croit. Et cette perte d'anisotropie (de mémoire de la polarisation incidente) qui rend les PADs quasi-isotropes (diminution de  $\beta$ ) observée pour des clusters non-chiraux sera-t-elle compensée par des effets spécifiques en termes de PECD dans le cas des clusters chiraux ? Par exemple d'un effet d'ordre local avec orientation dans l'espace<sup>119</sup> ? De microcristallisation avec moins de nombre de conformères impliqués dans l'agrégation que dans la molécule nue ? voire la cristallisation selon une maille elle-même chirale ?

Nous allons essayer de répondre à ces questions en étudiant des systèmes extrêmes : Des NPs homochirales. Nous nous sommes intéressés, en particulier, aux acides aminés chiraux, qui sont connus pour former des NPs lors de la nébulisation par un atomiseur<sup>140</sup><sup>137</sup><sup>109</sup>. Cette étude va-t-elle répondre à nos questions ? Verrons-nous une asymétrie chirale sur des NPs chirales ? Ou, au contraire, la mémoire de l'hélicité des photons entrants sera-t-elle perdue à cause de la propagation des photons dans de grosses NPs et de la diffusion d'électrons impliquée dans le processus de photoémission<sup>254</sup> ?

Afin de répondre à ces questions, notre étude de PECD sera effectuée sur des NPs de Proline, Tryptophane et Tyrosine. En outre, pour Tyr, on sait que les NPs de Tyr présente un schéma de cristallisation en aiguille<sup>255</sup>, et surtout une maille cristalline elle-même chirale (chiralité supramoléculaire)<sup>255</sup>. Cette propriété a été avancée par Sigmann et al.<sup>256</sup> pour expliquer le CD géant atteignant 10 % mesuré par le rendement électronique total mesuré à 6.4 eV. Qu'en sera-t-il du PECD ?

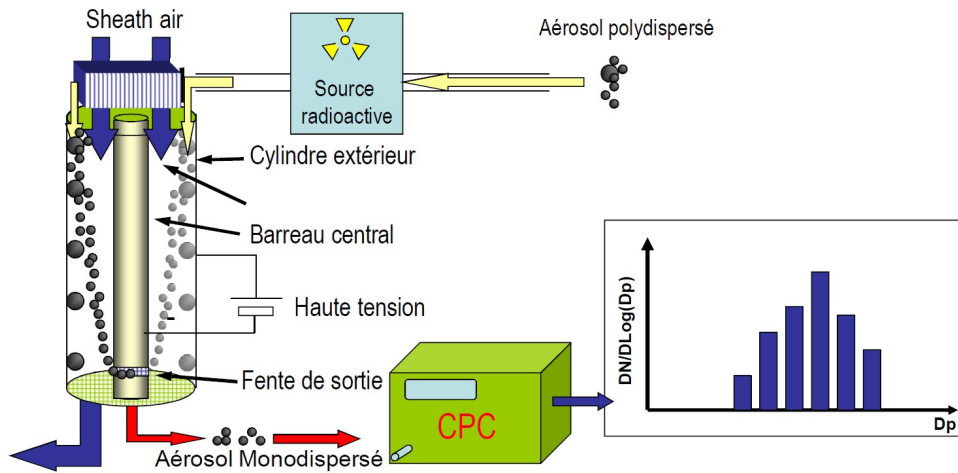
## 1 Production et caractérisation des NPs

Les nanoparticules de Pro, Tyr et Trp ont été mises en phase gazeuse par atomisation d'une solution aqueuse de concentration respectives de 1 g/L, 0.4 g/L et 1 g/L respectivement, dans un gaz porteur d'azote ( $N_2$ ) à la pression 2 bar, puis séchées par un sécheur à diffusion (« dryer ») de 2 m de long. Il est à noter que, nous avons introduit un agitateur dans les solutions pour maintenir leurs homogénéités. Ainsi, en exerçant une action mécanique sur les grains en suspension, l'agitateur permet de réduire la taille des NPs.

Au cours de nos expériences PECD, les particules d'aérosols séchées passent à travers un orifice limitant de 200  $\mu m$  assurant une pression de 6 mbar dans le système de lentille aérodynamique (ALS) de diaphragme  $\sim 3.6$  mm. Ensuite, le faisceau d'aérosols focalisé arrive dans la chambre d'ionisation à une pression de base de  $10^{-8}$  mbar où il est photoionisé par le rayonnement synchrotron à polarisation circulaire (cf chapitre 2).

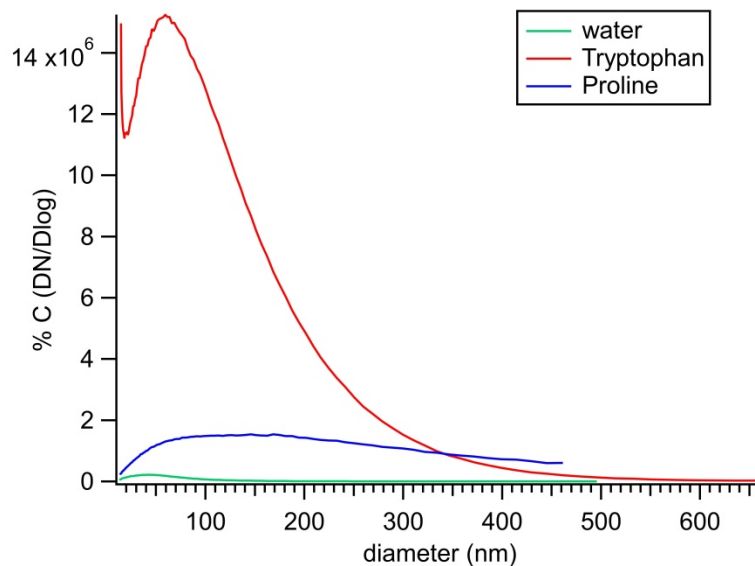
Lors de nos expériences de PECD sur Pro, Tyr et Trp, afin de s'assurer de la bonne transmission de la lentille aérodynamique, nous avons déterminé la distribution de taille des NPs homochirales des acides aminés Trp et Pro, avec le SMPS modèle TSI 3080L/3775, disponible sur la ligne DESIRS. En sortant de l'atomiseur, les nanoparticules polydispersées sont directement envoyées vers un milieu radioactif afin d'être chargées. Ensuite, elles traversent le DMA (Differential Mobility Analyzer, i.e. une cavité cylindrique renfermant une électrode centrale), ou s'effectue la séparation en taille en appliquant un champ électrique aux bornes de l'espace annulaire correspondant au domaine de mobilité des nanoparticules (cf Figure 114). Afin de transporter les nanoparticules de tailles (i.e. de mobilités) différentes vers la fente de sortie, différentes tensions sont nécessaires dans le DMA, et en balayant cette gamme de tension nous avons accès à la distribution en taille. A la sortie du DMA, la densité de nanoparticules (NPs) ayant la même mobilité (monodispersées) sera comptée par le compteur de particules (CPC) couplé au DMA.





**Figure 114:** Schéma de fonctionnement d'un SMPS constitué par un DMA (analyseur de mobilité) couplé à un CPC (compteur de la densité de NPs monodispersées) afin de mesurer la distribution en taille.

Les résultats SMPS, présentés à la figure 115, montrent la distribution en taille de nanoparticules de Proline et Tryptophane en comparaison avec celle de l'eau. Les distributions de tailles pour les NPs de Trp (courbe rouge) et Pro (courbe bleue), montrent des diamètres moyens de particules d'aérosol de Trp d'environ 54 nm, tandis que pour Pro le diamètre moyen est de ~ 100 nm, correspondant au domaine de transmission théorique de la lentille de ~ 100 % (30-300 nm).

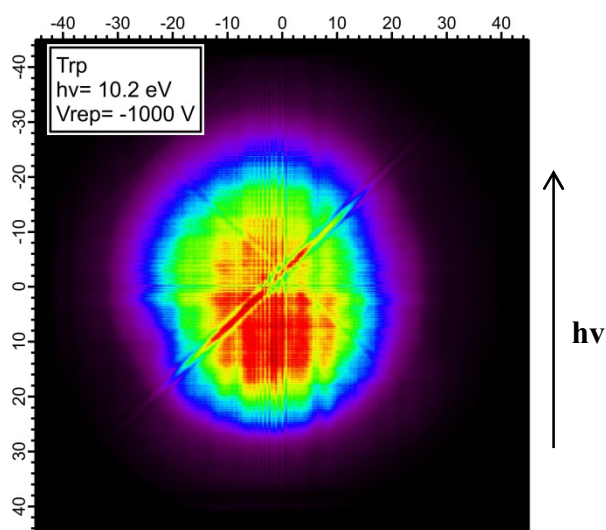


**Figure 115:** Distribution de taille des NPs de Trp et Pro ainsi que celle de l'eau, obtenue par la méthode SMPS.

## 2 PES/PECD des NPs de Pro et Trp

### 2.1 Images brutes de photoélectron

Pour les NPs, nos expériences sont faites sans coïncidence, par simple VMI-ARPES, ce qui nous empêche de filtrer les images d'électrons et nous rend sensibles à toute forme de « background » et de source de perte de S/N (cf Figure 116), telles que les inhomogénéités du gain sur le PSD du VMI (à priori pour les  $b_0$  (PES) et  $b_2$  qui s'obtiennent via les sommes d'images (RCP + LCP)).

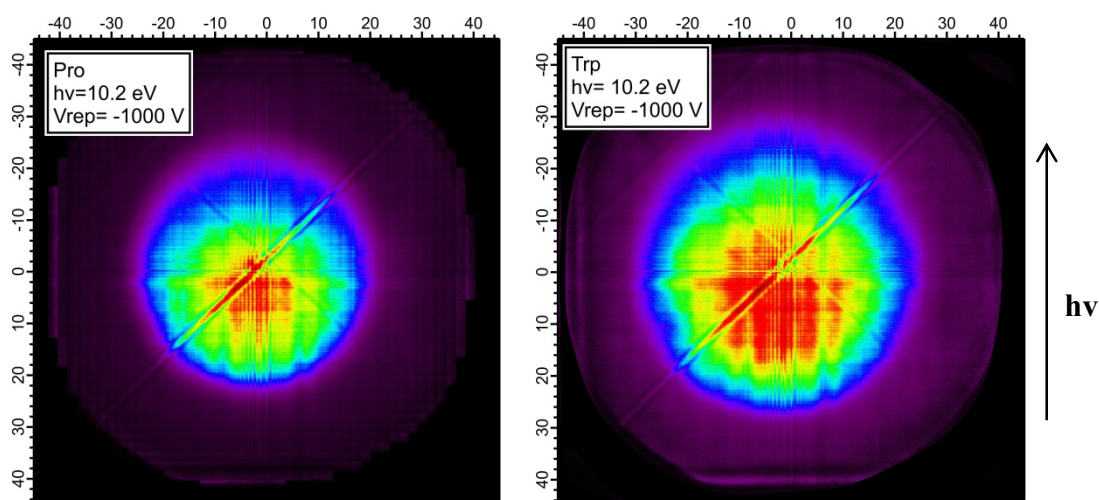


**Figure 116:** Image brute de photoélectron de NPs de Trp non corrigée à  $h\nu = 10.2$  eV et une tension de "repeller"  $V_{rep} = -1000$  V, montrant des inhomogénéités de gain.

Afin de s'affranchir des inhomogénéités de gain sur nos images de photoélectron, nous avons corrigé les images brutes des NPs d'acides aminés, par un masque réalisé avec du Xénon et par le blanc (de l'eau). Le choix de ce gaz rare de faible IE, est dû à la haute énergie cinétique des électrons émis à une énergie de photon fixe, qui procure un « éclairage » électronique homogène sur le PSD pour en révéler les inhomogénéités via l'acquisition d'une image un polarisation linéaire verticale (perpendiculaire au plan du PSD donc sans effet de  $\cdot$ ). Nous réalisons un « fit » de l'image de photoélectrons du Xe pour différents  $V_{rep}$  par un polynôme à 2 D d'ordre 15. Ensuite, nous corrigeons les images brutes de photoélectron des NP par l'image du Xe adéquate (suivant la valeur de  $V_{rep}$  utilisée), puis nous soustrayons l'image du blanc (elle aussi corrigée) pour s'affranchir du background. Ainsi, la Figure 117 montre les images brutes de photoélectron de Pro et Trp

corrigées par le masque de Xénon (Xe) et par le blanc. Nous représentons sur la figure également l'axe de propagation de la lumière afin de mettre en évidence l'asymétrie dans la distribution angulaire des photoélectrons.

Suite à ces corrections, on note une nette amélioration de la forme des images brutes (plus ronde), et montrant clairement une symétrie Nord/Sud dans les images. En effet, nous détectons plus d'électrons dans la direction du faisceau de nanoparticules de Trp et Pro, directement éclairées par les photons VUV (demi-plan inférieur) par rapport à l'autre demi-plan (demi-plan supérieur). Ceci a également été observé pour des nanoparticules non chirales de SiO<sub>2</sub> et NaCl et de Tholins<sup>257 258</sup>. Pour comprendre l'origine de cette asymétrie avant/arrière dans le PAD, qui n'a rien de chirale, il faut d'abord comprendre l'interaction entre un photon VUV et une nanoparticule afin de mettre en évidence les causes responsables de cette photoémission asymétrique.



**Figure 117:** Images de photoélectron corrigées par le masque de Xénon et par le blanc, enregistrées à 10.2 eV pour la Proline et le Tryptophane.

En effet, le VMI enregistre des images de photoélectron asymétriques par rapport à la direction de propagation de la lumière, en lien avec la profondeur de pénétration du photon dans les NPs et la profondeur d'échappement du photoélectron. La magnitude de cette asymétrie avant/arrière a été décrite par Wilson et al.<sup>259</sup> via le paramètre de « shadowing »  $\alpha$  (voir plus loin), et elle dépend de la taille des particules, de leurs propriétés optiques et du processus de photoionisation. Globalement, ce « shadowing » sera d'autant

plus important que le rayon  $R_{NP}$  est grand, et que la longueur d'onde  $\lambda$  est petite.

## 2.2 Description formelle du « shadowing » et son impact sur le PECD

L'asymétrie dans les PADs provient de la variation d'asymétrie dans l'image brute de photoélectron, définie comme le rapport entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud. Cette asymétrie est décrite analytiquement par le paramètre de « shadowing »  $\alpha$ , comme suit :

$$\alpha = \frac{I_{sup}}{I_{inf}}$$

Avec  $I_{sup}$  = nombre total d'électrons dans le plan supérieur (Nord), et  $I_{inf}$  = nombre total d'électrons dans le plan inférieur (Sud). Ainsi, si  $\alpha=1$ , l'image est symétrique ; par contre l'asymétrie s'accroît si  $\alpha \rightarrow 0$ , et nous aurons moins d'électrons dans le plan supérieur (ce que nous voyons sur nos images brutes), pour un rayonnement se propageant du Sud vers le Nord.

Le paramètre  $\alpha$  présente une dépendance angulaire définie comme suit :

$$\alpha = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta) d\theta}{\int_{\pi/2}^{-\pi/2} I(\theta) d\theta}$$

Où  $\theta$  est l'angle de détection de l'électron par rapport à la direction de propagation de la lumière et  $I(\theta)$  le flux normalisé d'électron dans la direction  $\theta$ , que l'on extrait des images brutes de la Figure 117.

Cette dépendance angulaire marquée du paramètre  $\alpha$  peut être associée de façon empirique<sup>260</sup> à une fonction en cosinus de la forme:

$$f^\alpha(\theta) = 1 + \frac{\pi}{2}(\alpha - 1) \cos \theta$$

Où  $\alpha$  est défini comme étant la valeur moyenne de la fonction cos :

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) / \pi = \alpha$$

L'hémisphère sud de l'image brute (le côté lumineux), est cohérent avec l'image classique d'un éclairage homogène d'une sphère par une source de lumière éloignée, en raison de la section efficace des unités de surface perpendiculaires au photon entrant

$$r(\sin(\theta + d\theta) - \sin(\theta)) \approx r \cos(\theta) d\theta$$

Ainsi, l'intensité  $I(\theta)$  peut-être modélisée par une fonction cos de la forme

$$(1 + a \cos \theta); \text{ i.e. } I(\theta) = 1 + \frac{\pi (\alpha - 1)}{2 (\alpha + 1)} \cos \theta$$

Où

$$\alpha = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} 1 + a \cos \theta}{\int_{\pi/2}^{3\pi/2} 1 + a \cos \theta} = \frac{\pi + 2a}{\pi - 2a}$$

Penchons-nous sur l'effet du « shadowing » sur le PECD, et d'abord sur les termes pairs du polynôme de Legendre.

Comme l'asymétrie est fonction de l'angle, comme indiqué ci-dessous, cela se traduira par un paramètre d'anisotropie  $b_2$ , qui peut être défini comme suit :

$$b_2 = \frac{2(I^{0^\circ} - I^{90^\circ})}{(I^{0^\circ} + 2I^{90^\circ})}$$

Donc, l'intensité moyenne de  $0.5 (0^\circ + 180^\circ)$  sera :

$$\hat{I}^{0^\circ} = (1 + 2a + 1 - 2a)/2 = 1$$

Et à  $90^\circ$  et  $270^\circ$ :

$$\hat{I}^{90^\circ} = (1 + 1)/2 = 1$$

De sorte que dans l'hypothèse d'une distribution  $I(\theta)$  en  $\cos\theta$ , le paramètre d'anisotropie  $b_2$  ne sera pas affecté par le « shadowing ».

Cependant, en supposant que l'intensité nominale (et maximale) soit trouvée à  $\theta = 180^\circ$ , le paramètre  $b_0$  ou PES, sera affecté par le « shadowing » suivant l'expression :

$$b_0 = b_0^{\text{exp}} \frac{\int_0^{2\pi} 1 + f^\alpha(180)}{\int_0^{2\pi} 1 + f^\alpha(\theta)}$$

De sorte que la section efficace mesurée sera réduite, ce qui est normal car il « manque » du signal au Nord

$$b_0^{\text{exp}} = \frac{b_0}{1 + \frac{\pi(1-\alpha)}{2(1+\alpha)}}$$

Rappelons que le PECD( $\theta$ ) est défini comme la différence entre deux distributions angulaires d'énantiomères ou d'hélicités différents, - et +, sur le signal moyen :

$$\text{PECD}(\theta) = \frac{2(I^-(\theta) - I^+(\theta))}{I^-(\theta) + I^+(\theta)} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{2b_1 \cos(\theta)}{(1 + b_2 P_2(\cos(\theta)))}$$

$$\text{Où } b_0 = \frac{\sigma}{4\pi}$$

Concentrons-nous, d'abord, sur l'effet du « shadowing » dans la partie numérateur du PECD, c'est-à-dire la soustraction, les images  $I^-$  et  $I^+$  sont d'abord normalisées par le nombre total d'électrons :

$$I^-(\theta) - I^+(\theta)$$

$$f = \frac{1 + \alpha + \frac{b_1}{2}(\alpha - 1)}{1 + \alpha + \frac{b_1}{2}(1 - \alpha)}$$

Comme on peut le voir dans l'équation ci-dessus, quand il n'y a pas de « shadowing », le nombre total d'électron (Nord + Sud) sur les images - et + est le même et  $f = 1$  dans le cas des molécules libres. Cependant, ce n'est pas le cas lorsqu'il y a du « shadowing » ( $\alpha < 1$ ),  $f < 1$  lorsque  $b_1 > 0$  et  $f > 1$  lorsque  $b_1 < 0$ . Notons que si aucune normalisation n'était nécessaire, les hémisphères Nord et Sud auraient la même asymétrie comme les molécules libres de sorte que

$$\frac{2(N^- - N^+)}{N^- + N^+} = \frac{2(S^- - S^+)}{S^- + S^+} = b_1$$

Avec N et S les moitiés nord et sud telles que  $N = \alpha.S$

En pratique, à moins de compter les photons à chaque basculement de l'hélicité LPL/RPL avec une grille en or ou une photodiode après le spectromètre, nous ne pouvons pas effectuer de normalisation temporelle de sorte qu'une normalisation au nombre total de comptage est nécessaire, ce qui affectera le paramètre chiroptique effectif mesuré selon l'équation :

$$b_1^{\text{eff}} = \frac{4(f - 1 + \frac{b_1}{2}(1 + f))}{1 + f + \alpha(1 + f) - \frac{b_1}{2}[1 - f + \alpha(f - 1)]}$$

Bien entendu, si  $\alpha = 1$  donc  $f = 1$  et on retrouve  $b_1^{\text{eff}} = b_1$ .

Dans un cas assez extrême où  $\alpha = 0.5$  (cas de Tholins),  $f = 0.967$ , et donc si  $b_1 = 0.1$ ,  $b_1^{\text{eff}} = 0.089$ . Le « shadowing » induit une réduction du PECD mesuré. En pratique, en considérant nos barres d'erreurs, l'effet du « shadowing » sur  $b_1$  est quasi-négligeable (<5 %) pour  $\alpha > 0.65$ . Lors de nos expériences, nous enregistrons néanmoins une image VMI sur des NP racémiques afin de déterminer le  $\alpha$ , qui sera réinjecté pour corriger les  $b_1$

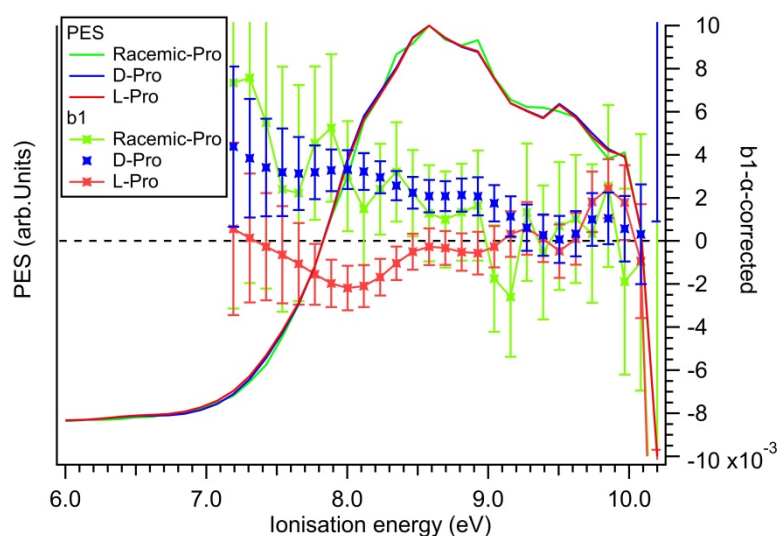
mesurés sur les NPs homochirales.

A noter bien sûr que les effets de « shadowing » sont strictement les mêmes pour les deux énantiomères et ne brisent pas le mirroring ( $b_1^{\text{eff}}(\text{L}) = -b_1^{\text{eff}}(\text{D})$ ).

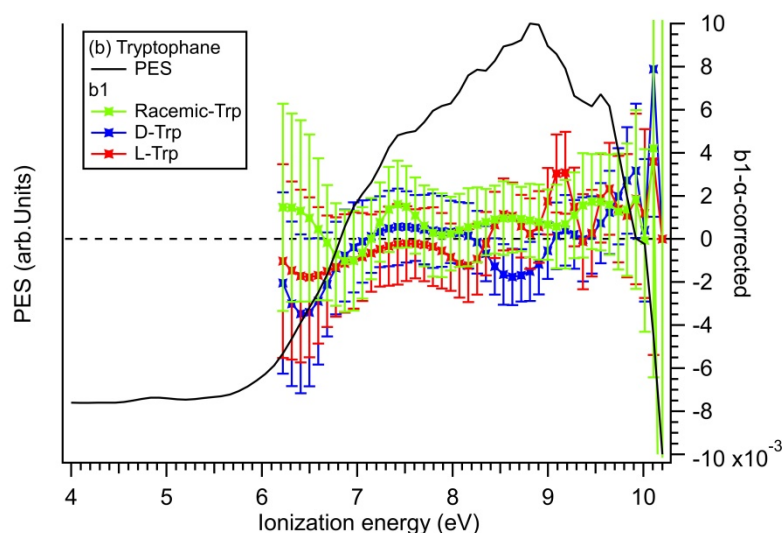
### 2.3 PES et PECD du Trp et Pro à 10.2 eV

L'asymétrie avant/arrière, par rapport à la direction de propagation de la lumière, due au « shadowing » dans les images VMI de photoélectron des nanoparticules, conduit à des restrictions de symétrie supplémentaires dans la reconstruction de la distribution du moment électronique 3D pour en extraire le PES. De fait, grâce à l'utilisation de la CPL, avec un axe de quantification le long de l'axe de propagation de la lumière, qui respecte la symétrie cylindrique (même avec le « shadowing »), nous sommes en mesure d'inverser les images du VMI (ce ne serait pas possible en lumière polarisée linéairement). Nous avons utilisé une nouvelle version de pBASEX<sup>146</sup>, qui inclut les effets de l'asymétrie sur la distribution de l'énergie cinétique des photoélectrons et fournit la dépendance énergétique du paramètre de « shadowing ».

Sur la figure 118, nous montrons le PES/PECD des NPs de Pro et Trp en appliquant les corrections du paramètre dichroïque par le paramètre de "shadowing"  $\alpha$ , comme expliqué dans le paragraphe précédent.







**Figure 118** : (a) PES/PECD de nanoparticules (NPs) de Pro et (b) Trp enregistrées à 10.2 eV. La couleur bleue indique le  $b_1$  corrigé par  $\alpha$  de l'énantiomère D, la couleur rouge indique celui de l'énantiomère L et la couleur verte indique le  $b_1$  corrigé du mélange racémique.

D'après les résultats de la figure 118, les mesures VUV de l'AR-PES des NPs de Pro et Trp indiquent clairement un décalage du seuil de photoémission de l'ordre de  $\sim 1.5$  eV par rapport à la molécule libre  $\sim 7$  eV pour Pro et 5.9 eV pour Trp (cf (chapitre 3 et 4). Des études (VUV) antérieures sur des nanoparticules biologiques ont indiqué par diffraction des poudres aux rayons X, la nature cristalline des nanoparticules de glycine, et ont observé un décalage de 1.7 eV du seuil de PI par rapport à la phase gazeuse<sup>261</sup>. Cette étude a suggéré que la réduction de l'énergie d'ionisation par rapport aux résultats en phase gazeuse est due à l'énergie de polarisation importante dans la NP cristalline qui semble aussi s'appliquer à Pro et Trp.

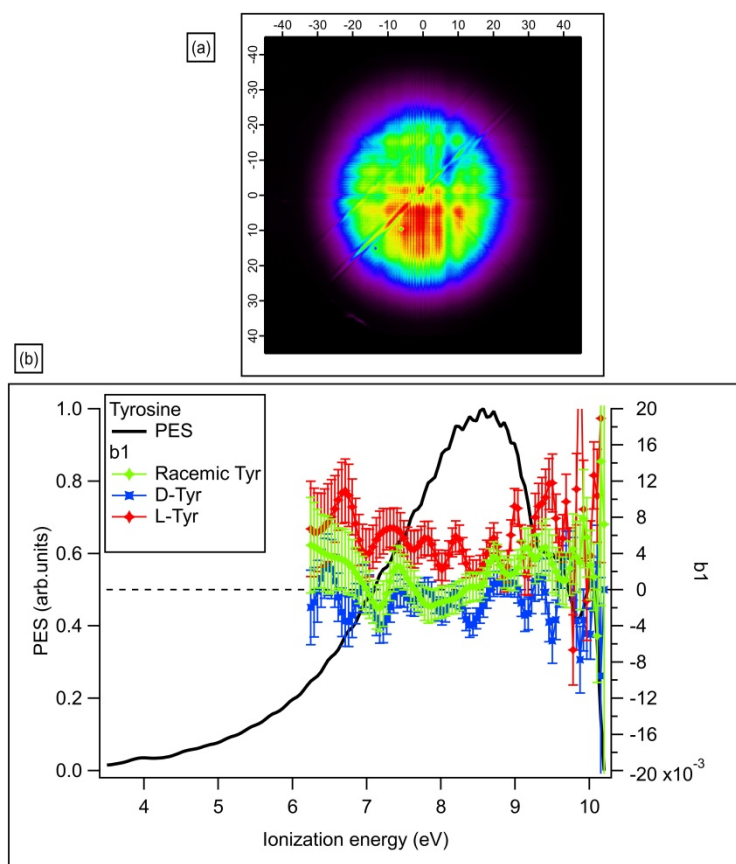
Si nous nous concentrons sur le PECD de Pro (cf Figure 118(a)), une symétrie « mirroring » claire dans les  $b_1$  des deux énantiomères L et D est visible dans la gamme d'énergie  $\sim 7-9$  eV (i.e. les électrons rapides), affichant un  $b_1$  peu intense mais non nul, d'une magnitude de l'ordre de  $\sim 2-3 \cdot 10^{-3}$  par rapport au racémique dont le  $b_1$  tend vers zéro en moyenne. Il est bien connu des études précédentes d'émission de photoélectrons sur des NPs d'halogénure alcalin qu'il existe une diffusion secondaire substantielle de photoélectrons produisant un pic d'électron lent lors d'excitations 2–3 eV au-dessus du seuil. Ainsi, l'étude sur les NPs de KI<sup>257</sup> a observé une forte émission secondaire lors d'une excitation de 10.2 eV, pour une énergie d'ionisation du KI de 7 eV, même chose pour les NPs de Thollins<sup>258</sup>.

Ainsi, les électrons lents dans la gamme d'énergie  $\sim 9-10.2$  eV, dont les  $b_1$  sont  $\sim$ nuls pour les deux énantiomères de Pro, sont des électrons secondaires dû à la diffusion à l'intérieur de la NP<sup>254</sup>. Ces électrons secondaires produits par diffusion inélastiques, ont « perdu » la mémoire de la polarisation incidente ce qui entraîne une perte de l'information chiroptiques et donc un PECD qui tend vers zéro. Une perte de mémoire déjà observé sur le  $\beta$  de NPs non chirales<sup>254</sup>. Pour Trp, le PECD n'était pas concluant, probablement à cause d'un problème de gain du détecteur mal corrigé par la mesure.

Dans tous les cas, même les électrons rapides semblent être affectés par un phénomène de diffusion (élastiques), non compensé par d'autres effets, menant à un PECD non nul mais faible vs Pro libre.

## **2.4 PECD/CD de Tyr NPs**

Nous avons également mesuré le PES/PECD de Tyr NPs à 10.2 eV, les résultats présentés ci-dessous (image brute de photoélectron et le PES/PECD correspondant) n'ont pas été corrigés (par le Xe/blanc, le paramètre de shadowing  $\alpha$ ) (cf Figure 119).



**Figure 119:** (a) image brute de photoélectrons non corrigée de Tyr NPs à  $h\nu = 10.2$  eV et (b) PES/PECD correspondants aux énantiomères D et L et au mélange racémique de Tyr à cette énergie de photon.

D'après la figure 119 (a), nous détectons plus d'électrons dans le plan du faisceau de nanoparticules de Tyr, directement éclairée par les photons VUV (plan inférieur) par rapport à l'autre demi-plan (plan supérieur), un effet (essentiellement) dû au « shadowing ». Un faible  $b_1$  avec un bon mirroring des deux énantiomères L et D est visible dans la gamme d'énergie  $\sim 6-8$  eV, avec un  $b_1$  maximal de l'ordre de  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  par rapport au racémique dont le  $b_1$  tend vers zéro en moyenne. Au-delà de 8 eV, les PECD des 3 NPs (L, R, rac) tendent vers zéro avec de larges barres d'erreurs (cf Figure 119 (b)). On retrouve globalement un niveau de PECD, faible mais non-nul, similaire au cas des NPs de Pro.

Nous avons également mesuré le CD par rendement total d'électrons des deux énantiomères plus le mélange racémique des nanoparticules de tyrosine (Tyr) à  $h\nu = 8.0$  eV pour avoir un signal assez intense, produits par atomisation d'une solution tiède ( $40^\circ\text{C}$ ) à l'aide de  $\text{N}_2$  en tant que gaz porteur avec une pression 2.5 bars. Le CD de chaque paire,

$$\text{LCP/RCP } g(n) = \frac{2(lcp(n) - rcp(n))}{(lcp(n) + rcp(n))}$$

a été extrait après normalisation au taux de comptage

des électrons (en totalité ou sur un domaine d'énergie cinétique restreinte), par le ratio de flux de photon à 8.0 eV,  $\frac{LCP}{RCP} = 1.0824 \pm 0,0003$  et (mesurée par une grille en or) par le temps d'acquisition. La moyenne et les écarts types pour l'ensemble des paires sont présentés dans le tableau 10.

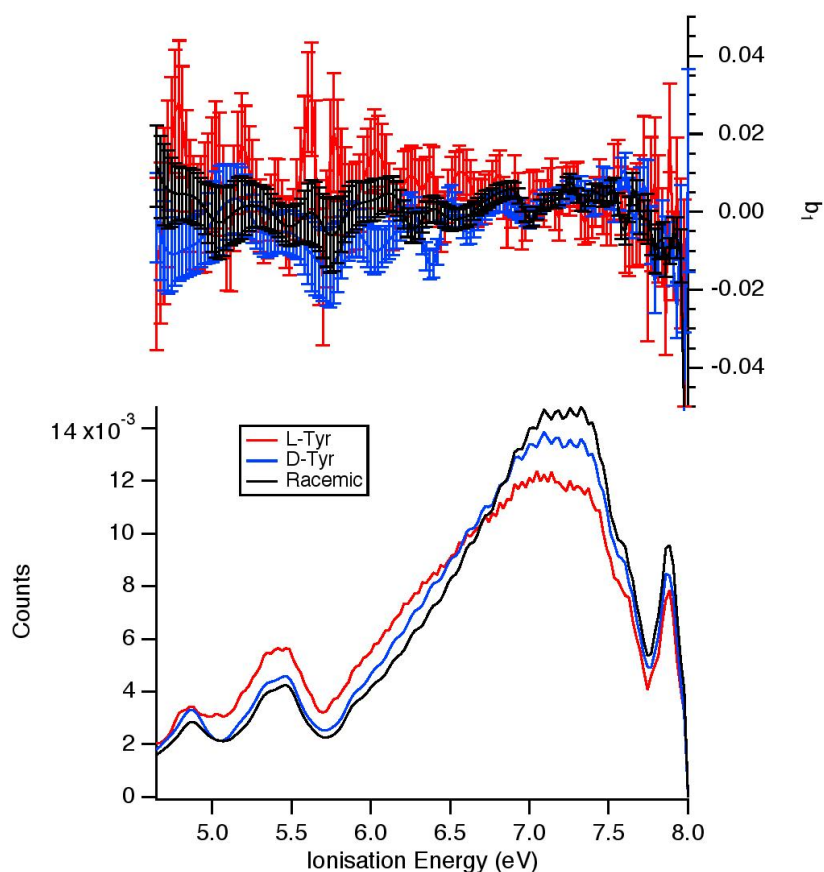
Dans notre barre d'erreur  $\sim \pm 2 \%$ , on ne détecte pas un CD clair, mais nous pouvons en donner une limite haute  $< 2 \%$ .

**Tableau 10:** CD mesuré sur la L/D Tyrosine et le racémique sur une large gamme d'énergie de photon

Enantiomer	CD		
	All	0-2 eV	1-2 eV
L-Tyr	0.012±0.018	0.006±0.019	0.004±0.021
D-Tyr	0.006±0.023	-0.001±0.024	0.001±0.027
Racemic	0.006±0.023	0.000±0.024	0.002±0.026

J. Paul et K. Siegmann<sup>256</sup>, ont mesuré des facteurs g compris entre 0.5 et 10 % à  $h\nu = 6.42$  eV avec un laser à excimère sur des NP de Tyr (et de l'ordre de 1 % sur des dérivés de binol<sup>262</sup>). Les valeurs les plus élevées, 10 %, ont été mesurées pour des particules de 160 nm de taille, et une faible intensité lumineuse.

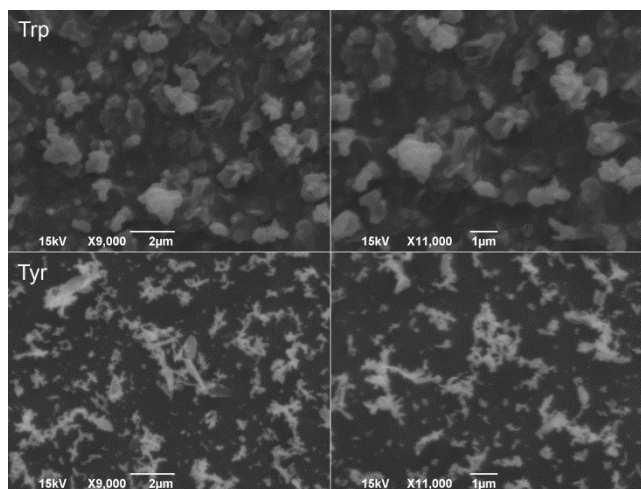
On peut penser qu'aucun résultat positif n'a été obtenu dans notre cas en raison des différentes énergies de photons que nous avons utilisé pour le PECD et le CD par rapport à celle de Paul et al. Ainsi, si nous ne voyons aucun CD à 8.0 eV, cela ne signifie pas forcément que nous n'en verrions pas à 6.42 eV. Même si une mesure à 6.42 eV serait difficile du fait de la faible section efficace d'ionisation à cette énergie (cf PES Figure 119 et 120). D'autres moyens d'amélioration consistent à éliminer les nanoparticules de faible diamètre avec un filtre passe-haut pour amplifier le signal de CD et à améliorer également le séchage. S'il reste de l'eau dans la nanoparticule, notre signal CD disparaîtra du fait d'une cristallisation partielle ou inexistante.



**Figure 120:** PES/PECD à 8 eV de Tyr mesuré sur le même ensemble de données que le tableau 10.

A propos de cristallisation, les images par microscope à balayage électronique (MEB) de la tyrosine doivent être mesurées pour vérifier l'existence de cristaux en forme d'aiguilles. Nous avons donc étudié la morphologie des particules d'aérosol de Trp et Tyr, en les déposant sur des substrats conducteurs par précipitation électrostatique. Les images de MEB (Figure 121) montrent une cristallisation très partielle des particules d'aérosols pour les deux échantillons Trp et Tyr (forme amorphe avec quelques aiguilles sporadiques), des images très différentes des images (par diffraction d'électron) de Paul et al.<sup>256</sup> ce qui nous poussent à réfléchir sur l'implication/l'effet de cette géométrie amorphe sur le signal d'électrons (cf Figure 121). De fait, comme souligné par Paul et al, le niveau de CD dépend du niveau de cristallisation, c'est-à-dire d'ordre. La faiblesse de notre signal CD réside sans doute dans cet aspect (état essentiellement amorphe). Il en est sans doute de même pour le PECD de la Tyr et de Pro qui n'est pas « amplifié » dans nos conditions de production des NPs par un ordre local. De même pour la Tyr, on ne profite pas de l'aspect chiral de la maille cristalline (chiralité supramoléculaire). Ce résultat nous invite à améliorer la

formation de NPs de Tyr plus cristallines, dans nos expériences futures, afin pour le PECD de compenser la perte d'anisotropie due à la diffusion d'électron, par un ordre local, et profiter de l'aspect de la maille chirale.



**Figure 121:** Image au MEB de particules d'aérosol de Trp et Tyr déposées sur un substrat conducteur par précipitation électrostatique.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude expérimentale du PES/PECD de deux types de systèmes complexes ; des dipeptides contenant la proline et des NPs d'acides aminés homochiraux (Pro, Trp, Tyr), testant la sensibilité du PECD à la taille des systèmes de façon phénoménologique.

Pour le dipeptide (C-Pro-Pro), nous avons pu distinguer à l'aide du PECD (très intense), deux paires d'orbitales qui se manifestent dans deux bandes séparées visibles sur notre PES expérimental ( $\lambda \neq h\nu$ ). Le PECD varie dans une même bande en raison de différents états électronique ainsi que la présence de différents conformères de Pro-Pro plausibles dans nos conditions expérimentales. Ceci nécessite une analyse conformationnelle approfondie à l'avenir par des calculs de PECD CMS- $X\alpha$  prenant en compte la géométrie des conformères. Pour l'heure, on peut sans doute relier les valeurs élevées du PECD très structurés de C-Pro-Pro au fait qu'un nombre limité de conformères sont impliqués et ne différant que par le « ring puckering ».

Pour les dipeptides Gly-Pro et Pro-Gly nous avons montré une fragmentation, un PES et

un PECD qui dépend de la position de la liaison peptidique établi entre Pro et Gly. En attendant, on peut rationaliser de façon tentitative les plus grandes valeurs de PECD pour Pro-Gly possédant un seul conformère par rapport à Gly-Pro qui existerait sous la forme de 3 conformères. Ceci nécessiterait dans le futur d'être confirmé par des calculs de CMS- $X\alpha$  PECD incluant la géométrie des conformères du GLP et du LPG.

L'étude du PECD sur les NPs homochirales (Pro, Trp, Tyr) effectuée ici pour la première fois, montre des niveaux de PECD (et de CD) très réduits par rapport à la molécule libre (de l'ordre de  $\sim 1\%$  au maximum), sans doute à cause de la diffusion électronique au sein des NPs, un effet non compensé par la présence d'une possible cristallisation ou d'un ordre local (voire de la maille cristalline chirale dans le cas de Tyr (chiralité supramoléculaire)).

---

## Chapitre 6 - PECD sur des molécules à chiralité axiale : Binol et ses dérivés

---

L'énantioséparation et l'énantiopurification de molécules chirales<sup>263</sup> sont des étapes importantes dans divers domaines tels que l'industrie pharmaceutique, la catalyse asymétrique et la détection énantiospécifique. Ainsi, comprendre les propriétés chiroptiques des molécules chirales est un enjeu fondamental pour les études sur les activités biologiques et pour leurs applications potentielles en photonique et biocapteurs<sup>264</sup>.

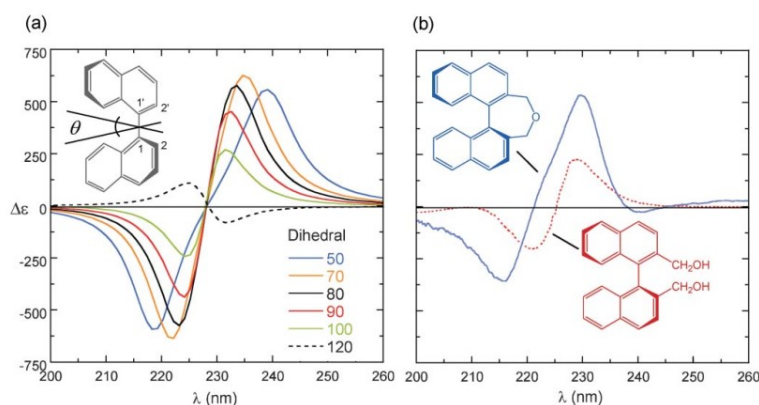
Pour améliorer l'énantiosélectivité des catalyseurs, dans le contexte de la synthèse asymétrique à l'aide d'un composé chiral, les chimistes se sont intéressés aux analogues polyaromatiques développés en série naphthalénique<sup>265 266</sup>, imposant à ces molécules d'avoir une symétrie axiale  $C_2$ . La structure rigide des dérivés naphthaléniques, surtout lorsqu'ils sont symétriquement substitués, et l'axe  $C_2$  de ces molécules, sont des facteurs clés importants pour un transfert efficace des informations chirales. De plus, la présence d'unités chromophoriques est également intéressante, en particulier du point de vue des matériaux organiques<sup>267</sup>, pour des applications dans des domaines divers tel que la reconnaissance chirale supramoléculaire<sup>268</sup> et l'ingénierie cristalline<sup>269</sup> ainsi que dans la construction de nanomatériaux<sup>270</sup>.

C'est dans ce contexte et de façon complémentaire à nos études chiroptiques



précédentes sur des molécules chirales présentant une chiralité centrale avec un centre chiral (carbone asymétrique), que nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre et pour la première fois dans le contexte du PECD, à un autre type de chiralité : la chiralité axiale, où des stéréoisomères conformationnels peuvent être interconvertis par des rotations de liaisons. Le binol et ses dérivés du type 2,2' homosubstitué 1,1' Binaphthyl sont des molécules prototypes pour l'étude de ce type de chiralité axiale avec axe  $C_2$  (cf Chapitre 1) et de leurs propriétés électroniques et chiroptiques<sup>271 272</sup>.

Dans le contexte du PECD et de sa sensibilité au potentiel moléculaire, une de nos motivations est d'observer, voir « quantifier », la dépendance du  $b_1$  en fonction de l'angle diédral du binol et de ses dérivés, à l'instar de ce qui a été simulé/observé en CD<sup>267</sup> (cf Figure 122).

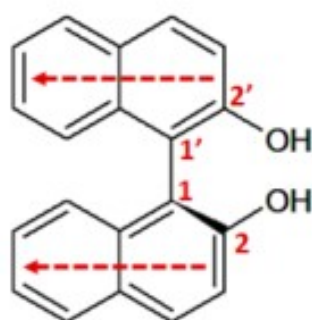


**Figure 122** : (a) Spectres CD calculés en fonction de l'angle diédral  $\theta$  de (*S*)-1,1'-Binaphthalène. b) Spectres expérimentaux de deux composés démontrant le même effet (angles diédraux calculés  $\sim 55^\circ$  pour la structure bleue, trait plein et  $\sim 90^\circ$ ; pour la structure rouge, ligne pointillée), d'après<sup>267</sup>.

## A - Présentation des Binol et de ses dérivés

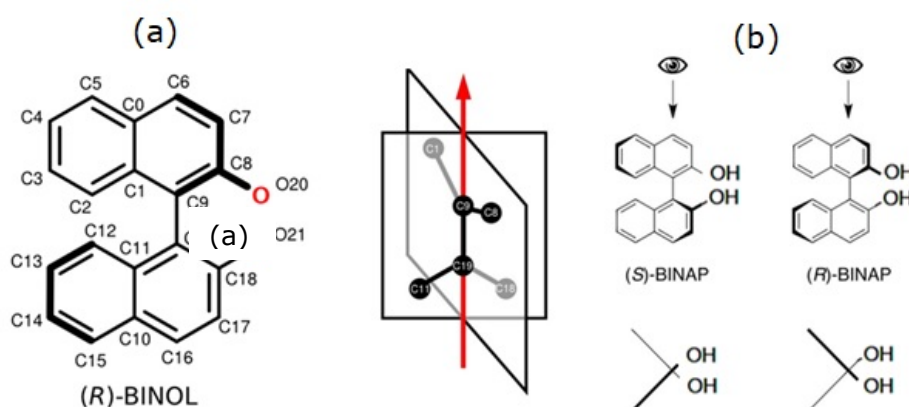
Le 1,1'-Bi-2-naphtol (Binol) est l'un des ligands chiraux les plus largement utilisés dans la synthèse asymétrique<sup>266 268 273 274</sup>. Il a été utilisé comme activateur chiral efficace et comme brique de construction pour des molécules et des polymères fonctionnels chiraux. Sa stabilité a été jugée suffisante dans des conditions normales de synthèse organique.

Binol est formé de deux noyaux (Naph-2-ol) identiques et substitués liés via les carbones 1-1' présentant des propriétés à la fois localisées et délocalisées (cf Figure 123).



**Figure 123:** Structure moléculaire du Binol<sup>271</sup>.

Grâce à la disposition non-plane des noyaux naphthalène (cf Figure 124), les dérivés de binaphthyle sont des systèmes chiraux, présentant 2 énantiomères liés à leur conformation (énantiomères configurationnels) comme on le voit ci-dessous.

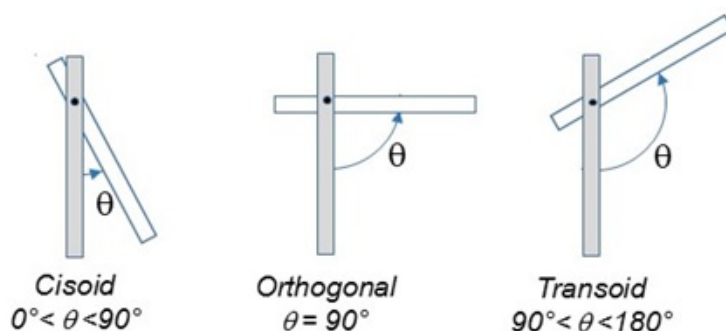


**Figure 124:(a)** Le Binol présente une symétrie  $C_2$  le long de l'axe chiral (défini par la liaison C9-C19, avec quatre demi-plans non vides. **(b)** Les deux énantiomères du Binol.

La vue de dessus (cf Figure 124 (b)) indique la géométrie des énantiomères du Binol qui diffèrent par le signe de l'angle diédral C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>-C<sub>18</sub>. Ces derniers peuvent être séparés grâce à leurs stabilités vis-à-vis de la racémisation au vu de la hauteur de la barrière associée (voir plus loin), et leur rotation spécifique est de  $\pm 35.58^\circ$ .

Les composés dérivés des 1,1'-binaphthyl, comme le binol adoptent des géométries du type : « cisoïde », « orthogonale » ou « Transoïde » suivant la valeur de l'angle diédral entre les groupes naphthalène. Cet angle dépend du substituant introduit dans la position 2-2' (Figure 123), qui stabilise la configuration chirale, avec une barrière de rotation allant de 24 kcal/mol à 46 Kcal/mol<sup>266</sup>, soit jusqu'à 2 eV.

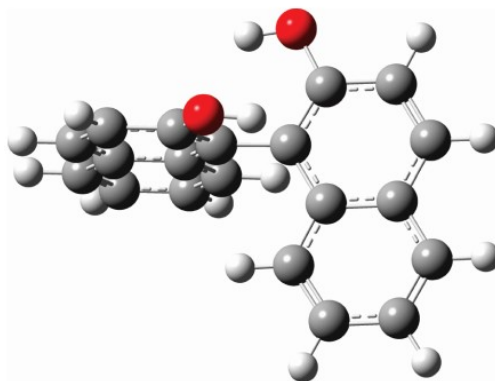
Le changement d'angle diédral entre les deux plans naphthaléniques du Binol définit l'appellation des géométries « cisoïde » et « Transoïde » pour une même configuration (R ou S) (cf Figure 125).



**Figure 125:** Conformations Cisoïde et Transoïde et Orthogonale des dérivés des 1,1'-binaphthyl suivant la valeur de l'angle diédral entre les plans des deux noyaux naphthaléniques, d'après<sup>272</sup>.

Niezborala et Hache<sup>275</sup> ont utilisé le CD en absorption résolu en temps (time-resolved CD), dans le cadre d'une expérience pompe/sonde, pour étudier la dynamique du changement conformationnel du Binol. De plus, le CD électronique à l'état fondamental à un (ou à deux) photons (ECD, TPCD) a été largement investigués sur le binol et ses dérivés<sup>271 276 277 278</sup>. Les effets du solvant sur les propriétés chiroptiques ont aussi suscité l'intérêt de plusieurs groupes<sup>275 279 280</sup>. Ces études confirment que la nature du solvant (protique/non protique) affecte les liaisons hydrogènes responsables du changement de conformation, en raison de l'encombrement stérique des deux hydroxyles qui modifie l'angle diédral lors de la rotation des deux groupes naphthyle<sup>271 275 279 280</sup>.

D'après les études antérieures, l'optimisation de la géométrie en phase gaz montre que la conformation dans laquelle les deux unités naphthols du binol sont perpendiculaires, i.e. un angle diédral d'environ  $90^\circ$ , et des deux groupes hydroxyles pointant vers l'autre naphthol (géométrie cis-cis) est favorisée sur le plan énergétique<sup>281</sup> (cf Figure 126).



**Figure 126:** Géométrie optimisée du binol en phase gaz d'après<sup>280</sup>, la conformation cis-cis (ZZ) des groupements OH est de loin la plus stable (17 kJ/mol)<sup>265</sup>.

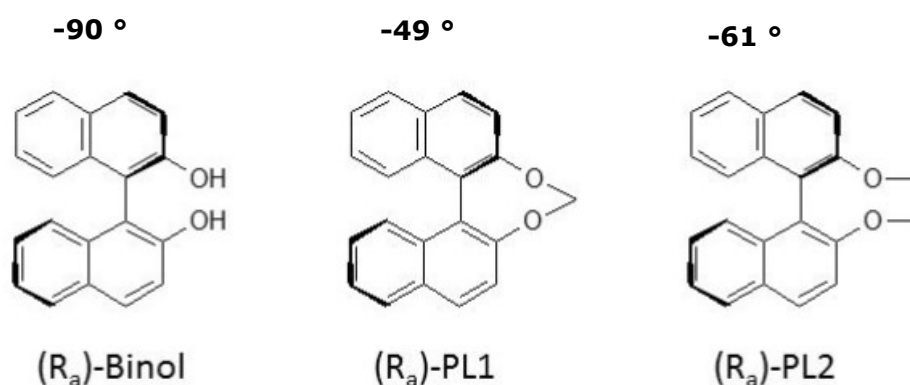
La même géométrie dans l'état fondamental est aussi calculée par la solvataion dans le cyclohexane<sup>272</sup>. Lin et al.<sup>280</sup> notent d'ailleurs une très faible influence de la solvataion (par solvant aprotique THF, cyclohexane) sur la géométrie optimisée de ce type de molécules. Nous utiliserons dans la suite des calculs de structure réalisés en phase gaz pour les solvants aprotiques.

La géométrie, et donc la « chiralité » des binols résultent de la compétition entre l'encombrement stérique (favorisant les arrangements orthogonaux) et le couplage électronique de leurs anneaux naphthalènes (favorisant les arrangements coplanaires i.e. non-chiraux). De tels changements conformationnels peuvent affecter de manière significative leurs propriétés chiroptiques<sup>267 272 275</sup>. Afin de faire varier l'angle diédral entre les deux groupes naphthalène, et d'observer ainsi les changements des propriétés chiroptiques, nous avons étudié deux dérivés pontés de binols appelés PL1 et PL2 (Figure 127), synthétisés sur mesure par Laure Guy de l'ENS-Lyon, et ayant des angles diédraux différents et connus (voir plus loin), adoptant ainsi une démarche systématiques telles que proposée par le LOB, dans un article<sup>272</sup> qui nous a largement inspirés.

Les effets conformationnels/configurationnels chez le binol et ses dérivés, sont principalement liés à la rotation des deux noyaux naphthols et/ou au couplage excitonique et au transfert de charge, qui sont étudiés en tant que causes possibles de l'amplification du signal de dichroïsme. En effet, dans le contexte de l'amélioration des récepteurs à base de dérivés de binol, des études de catalyse asymétrique prouvent que la présence des

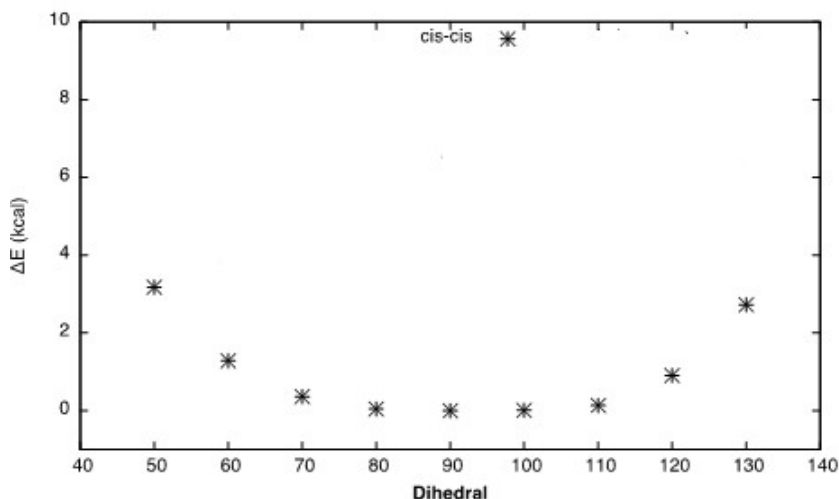
ponts (verrouillant l'angle diédral autour de leur axe C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>) chez les dérivés de binol peut entraîner une augmentation rapide et significative de leur réponse CD<sup>282</sup>. En d'autre terme, limiter la rotation autour de l'angle diédral des dérivés de binol permet d'améliorer leurs propriétés de reconnaissance chirale, et devrait fournir un protocole intéressant pour développer de nouvelles générations de ligands pour la catalyse asymétrique par les métaux de transition<sup>273</sup>. Il a été démontré que l'angle diédral des dérivés de Binol peut être estimé en fonction de la longueur du pont et que le changement d'angle diédral peut être détecté par de RMN et par diffraction des rayons X<sup>267</sup>.

Binol, PL1 et PL2 ont été récemment étudiés en solution par CD résolu en temps par le groupe de P. Changenet et F. Hache<sup>272</sup>. Cette étude a montré que les propriétés d'absorption/fluorescence UV et chiroptiques permettent de distinguer le binol (non ponté) et ses dérivés ayant des ponts cycliques (appelés PL1, PL2), du fait notamment des différentes valeurs calculées de l'angle diédral pour les 3 molécules (cf Figure 127).



**Figure 127:** Géométrie du R-Binol et ses deux dérivés pontés, R-PL1 et R-PL2. Les angles diédraux calculés dans<sup>272</sup> sont aussi indiqués.

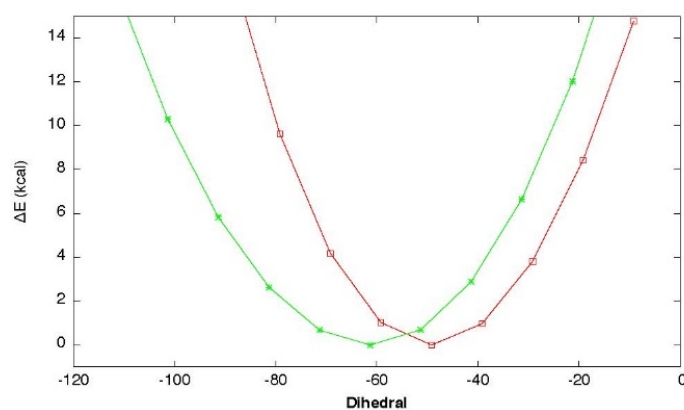
La variation du potentiel de torsion (PES) en fonction de l'angle diédral du conformère le plus stable du binol « cis-cis » (en termes d'orientation des OH) en solution (cyclohexane), a été calculée par le même groupe<sup>272</sup> (cf Figure 128).



**Figure 128:** La Variation du potentiel de torsion (PES) (en kcal/mol) du binol dans le cyclohexane en fonction de l'angle diédral  $\theta$ , d'après.

Le PES montre une allure très plate centrée en  $90^\circ$ , avec une large variation de l'angle diédral d'au moins  $\pm 20^\circ$ , énergétiquement accessible à température ambiante. Les énergies des conformères dans cette région se situent à moins de 0.4 kcal/mol, ce qui suggère l'existence d'une large distribution de conformation de (S)-binol ayant des angles diédraux  $70^\circ < \theta < 110^\circ$  à l'état fondamental. Ainsi, d'après le PES, le binol adopte une conformation orthogonale (dans le cyclohexane) à l'état fondamental, i.e. un angle diédral  $\theta \sim 90^\circ$ , conformément aux résultats théorique des études en phase gaz et en solution précédentes<sup>265 271 280</sup>, associée à une certaine « souplesse » de torsion.

Le calcul B3LYP (dans le cyclohexane) du potentiel de torsion de PL1 et PL2 en fonction de l'angle diédral a été aussi réalisé par le même groupe (cf Figure 129). La présence des ponts réduit considérablement le degré de liberté de l'angle dièdre des dérivés binaphtyles, et nous constatons que (R)-PL1 et (R)-PL2 présentent une conformation « cisoïde » à l'état fondamental, et les PES respectifs montrent deux minimas énergétique ayant des angles  $\theta = -61^\circ$  et  $\theta = -49^\circ$ , associé à une structure beaucoup rigide que dans le cas du Binol, notamment pour PL1 à cause de son pont « court ».



**Figure 129:** Potentiels de torsion (en kcal/mol) pour (R)-PL1 (en rouge) et (R)-PL2 (en vert) en fonction de leur angle diédral d'après<sup>272</sup>.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la structure/conformation du Binol et de ses dérivés PL1 et PL2, en phase gazeuse sondée par PECD. Le but de notre étude est d'enregistrer le PES/PECD du Binol et ses dérivés, ayant des angles diédraux différents puis d'essayer de comparer les résultats expérimentaux avec une molécule modèle généralement utilisée dans les calculs d'activité optique de cette classe de composés (cf partie C).

Considérant la localisation de l'HOMO sur les anneaux naphthalène, nous souhaitons investiguer si la présence du pont dans PL1/PL2 entraîne un changement significatif de la réponse du PECD en raison de la distorsion de l'angle diédral (et pas de l'effet de substitution chimique du pont). Pour nous éclairer, et vue la complexité structurale des dérivés binaphtyls qui empêche des calculs directs de PECD, nous utiliserons une molécule modèle le 2,2'-biphénol pour le calcul de PECD en fonction de l'angle diédral entre les cycles aromatiques.

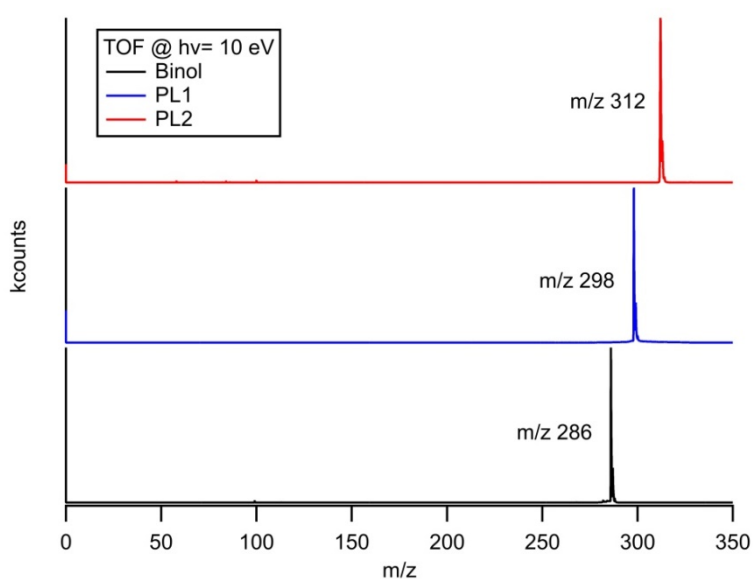
## B - PES et PECD du binol et ses dérivés

### 1 Production en phase gaz

Le R -(+)- et le S -(-)- 1,1'-bi-2-naphtol (binol) ont été obtenus directement auprès de Sigma Aldrich à 99 % de pureté. Pour porter le binol en phase gazeuse, nous avons utilisé la technique du chauffage résistif (RH) à une température de 200 °C. La consommation de l'échantillon est de l'ordre de 0.3 g / 36 heures. Des expériences de PECD ont été réalisées

pour les deux énantiomères (R/S) et sur une large la gamme VUV.

Sur la figure 130, nous présentons les temps de vol (TOFs) du binol, PL1 et PL2 photoionisés à une énergie de photon  $h\nu = 10$  eV, que nous avons réussi à porter en phase gazeuse, comme on le constate via l'apparition des seuls parents de masse  $m/z$  286,  $m/z$  298 et  $m/z$  312, respectivement. Ces molécules semblent particulièrement résistante vis à vis du rayonnement, et nous n'avons noté aucune fragmentation, même à  $h\nu = 15$  eV. Dans la suite, tous les résultats seront filtrés sur la masse des parents de façon à éliminer le background résiduel (fond thermique de la chambre).



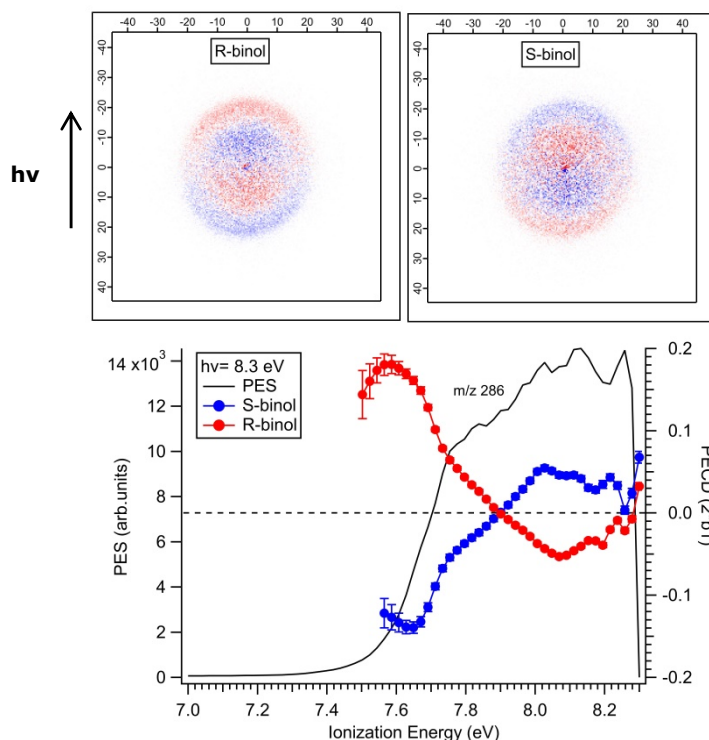
**Figure 130:** Temps de vol (TOF) du binol, PL1 et PL2 enregistrés à  $h\nu = 10$  eV à l'aide de la méthode RH ( $T^{\circ}$  four= 195°C).

## 2 Cas du Binol

Nous avons enregistré le PES/PECD de R/S binol, à différentes énergies de photons allant de 8.3 eV à 15 eV (cf Figure 131, 132).

Les résultats montrent des courbes PECD très structurées à 8.3 eV (cf Figure 131), avec un changement de signe le long du PES et des valeurs maximales de 20 %. Un très bel (et attendu) effet miroir entre les deux énantiomères montre la grande fiabilité des données.

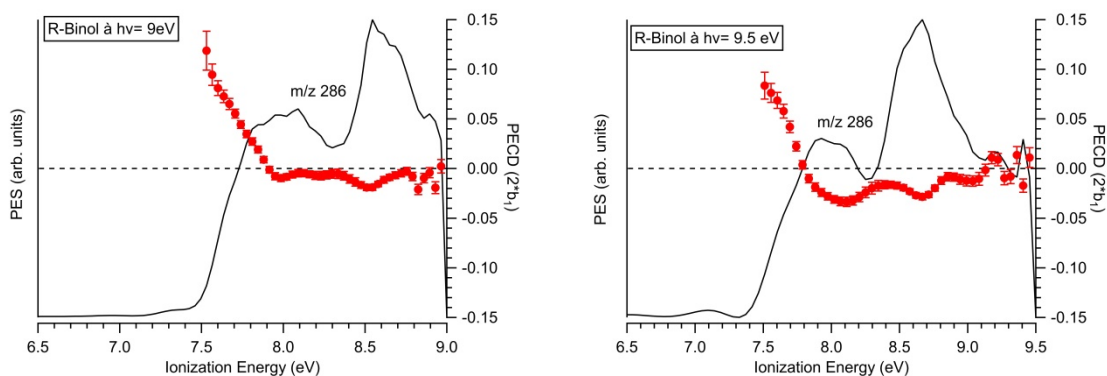


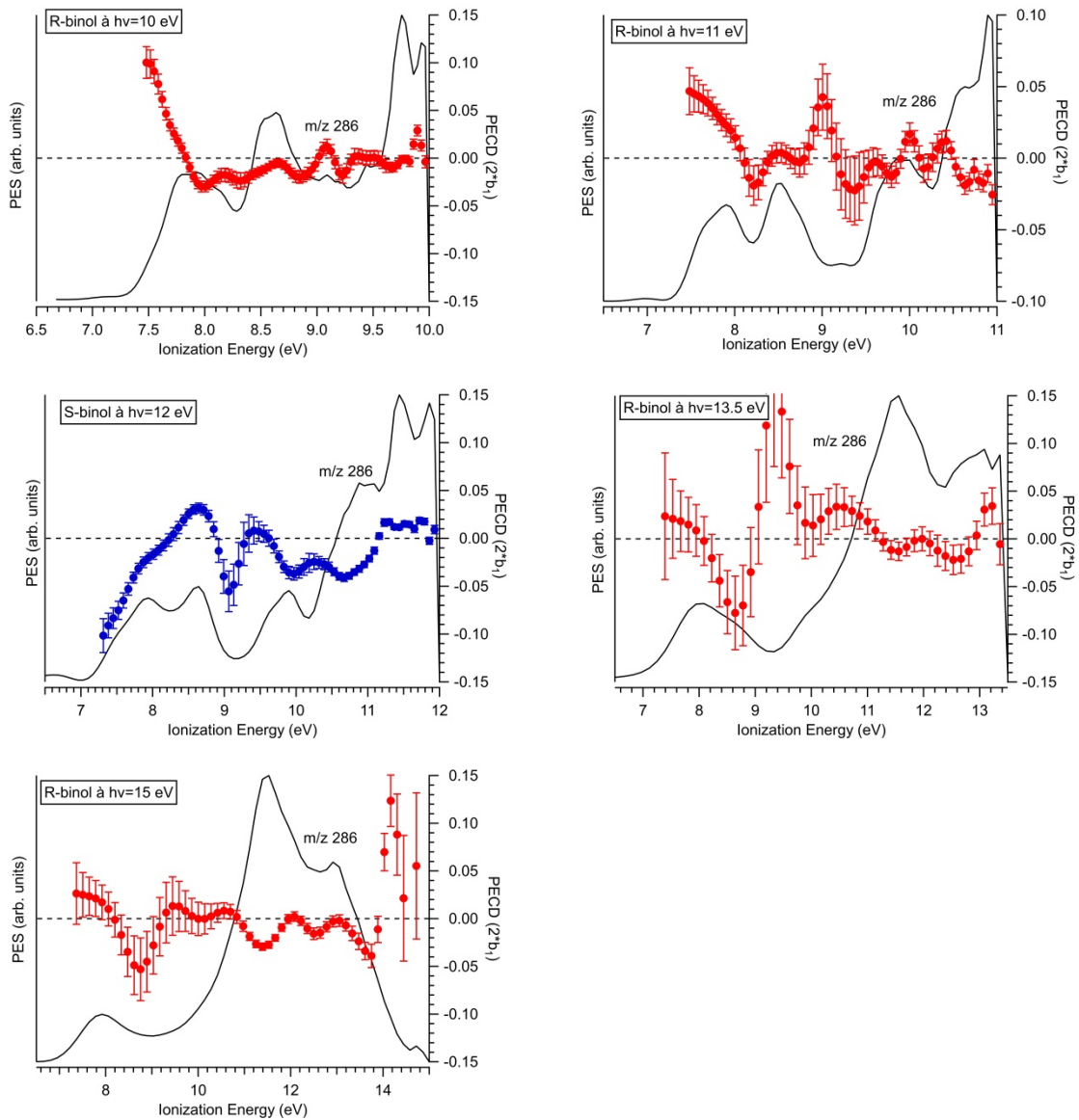


**Figure 131:** Images brutes différence de photoélectrons et PES/PECD de R et S binol enregistrés  $h\nu = 8.3$  eV, montrant l'asymétrie avant/arrière dans l'image du photoélectron par rapport à l'axe de propagation de la lumière et le mirroring associé au PECD respectifs des deux énantiomères R et S.

Comme nous l'avons déjà observé sur d'autres systèmes chiraux, nous savons que la courbe PECD permet de résoudre (en raison de leurs  $b_1$  de signes opposés) des états électroniques qui sont congestionnés, comme illustré dans le PES du binol ( $m/z$  286).

En regardant les figures 131 et 132, nous remarquons que le PECD du binol change de signe et de magnitude en fonction des différentes orbitales moléculaires et que, à partir de la courbe de PES et de l'image électronique correspondante, nous pouvons résoudre au moins 6 bandes à 12 eV.





**Figure 132:** PES et PECD du R/S Binol enregistrés de  $h\nu = 9$  eV à  $h\nu = 15$  eV.

Nous notons également le changement de la valeur très élevée (et dominante) du PECD dans la première bande ( $\sim 7.5$ - $8.5$  eV) de 20 % à  $h\nu = 8.3$  eV, à moins de 5 % à 11 eV, avant de remonter à 12 eV. Un fort effet dynamique pour cette bande correspondant à l'orbitale HOMO. On note aussi une structure oscillante en termes de  $b_1$  vers 8.7-9.2 eV d'énergie de liaison qui domine le spectre à haute énergie de photon.

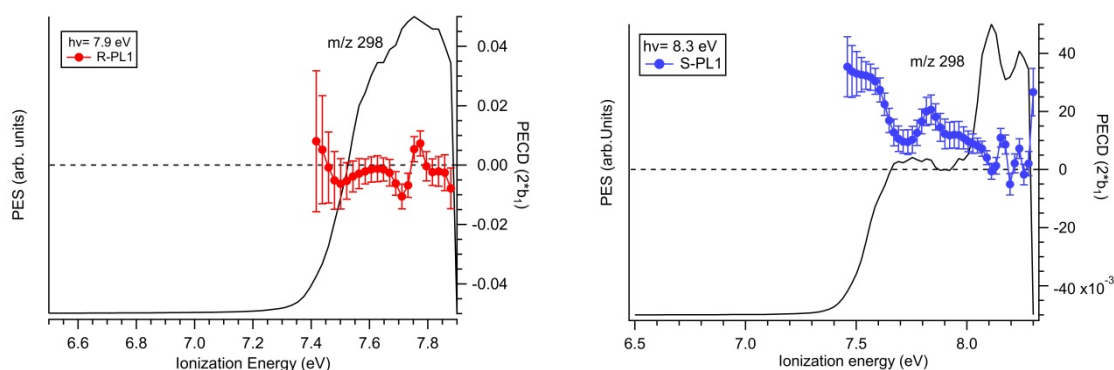
Il est remarquable de noter que malgré la souplesse du PES de torsion du binol (cf Figure 129) qui dans nos conditions ( $T_{\text{jet}} = 260$  K) correspondent à des angles diédraux entre  $\sim 70^\circ$  et  $110^\circ$ , on observe, surtout pour l'orbitale HOMO une valeur très intense de PECD, comme si, du moins pour cette orbitale, le PECD dépendait peu de  $\Theta$ .

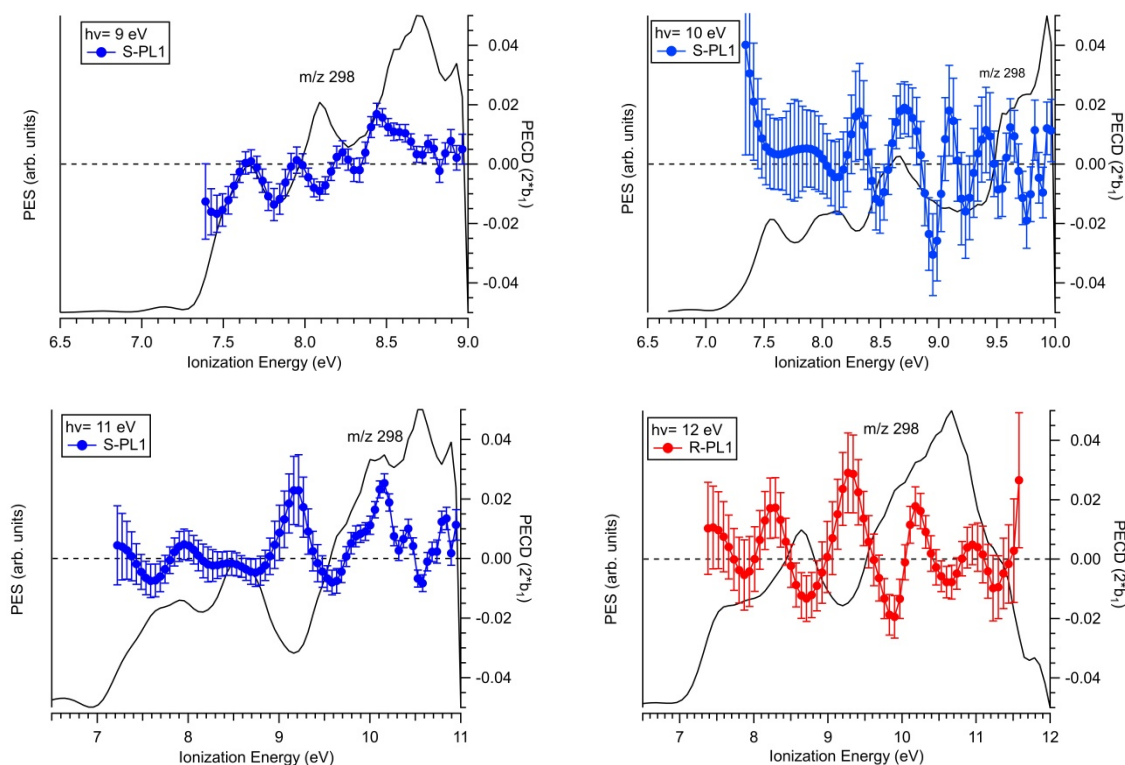
### 3 Les dérivés du binol PL1 et PL2

Pour évaluer l'effet de substitution sur les propriétés chiroptiques des dérivés de binol après photoionisation, et afin de faire varier l'angle diédral, nous avons également enregistré le PES et PECD de PL1 et PL2, qui sont des binols pontés (cf Figure 127). Comme nous l'avons déjà mentionnés, ces composés possèdent des angles diédraux (entre les plans moléculaires aromatiques) de valeurs respectives de  $\Theta = -49^\circ$  et  $\Theta = -61^\circ$ , d'après<sup>272</sup>. Selon des études antérieures<sup>283</sup>, la formation des ponts (comme dans PL1 et PL2), augmente la densité électronique au niveau des atomes de carbone centraux des unités naphthols, et facilite la rotation autour de l'axe chiral. La présence du pont peut affecter la stabilité conformationnelle des dérivés de binaphthols à cause du changement de l'angle diédral induit par celle-ci et leur rigidité torsionnelle, ce qui affectera la valeur du PECD.

#### 3.1 PL1

Comme le montre clairement la figure 133, la courbe de PES montre que nous pouvons résoudre au moins 3 bandes à 8.3 eV, avec globalement un PES structuré et une courbe de  $b_1$  encore plus structurée avec des oscillations rapides bien visibles à  $h\nu = 12$  eV, et un PECD maximal de l'ordre de  $\sim 2-4\%$ . L'intensité du PECD est globalement nettement plus faible que pour le binol, et ce sur toute la gamme spectrale étudiée, avec notamment un niveau quasi-nul au seuil (7.9 eV).





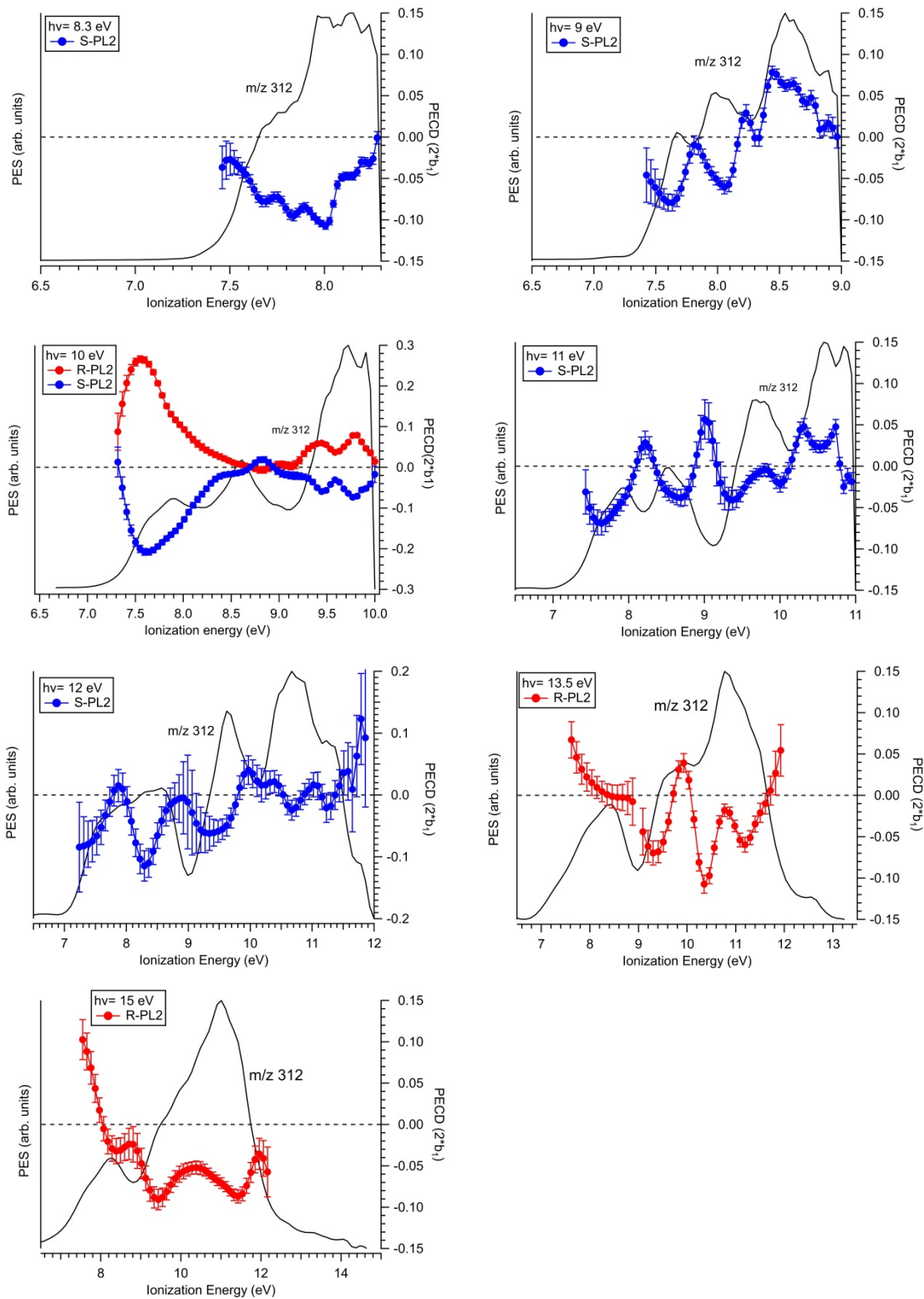
**Figure 133:** PES et PECD du R/S PL1 de  $h\nu = 7.9$  eV à  $h\nu = 12$  eV

Une façon de rationaliser cette faible magnitude globale du PECD de PL1 est d'invoquer sa géométrie très cisoïde ( $\Theta = -49^\circ$ ) qui intuitivement apparaît « moins chirale » qu'une géométrie orthogonale (comme le binol), avec une chiralité qui tend vers zéro quand  $\Theta$  tend vers zéro.

Dans tous les cas, le faible niveau de PECD de PL1 ne peut être expliqué par le mélange de conformation de torsion, plus « piqué » avec une faible gamme de  $\Theta$  peuplé à notre température (contrairement au binol).

### 3.2 PL2

De la même manière, nous avons enregistré les PES/PECD de PL2 ( $m/z$  312) à différentes énergies de photons (cf Figure 134). Cette molécule présente un pont cyclique plus étendu avec 2 liaisons méthylène et la valeur de son angle diédral déterminée par l'étude précédente<sup>272</sup>, vaut  $\Theta = -61^\circ$ .



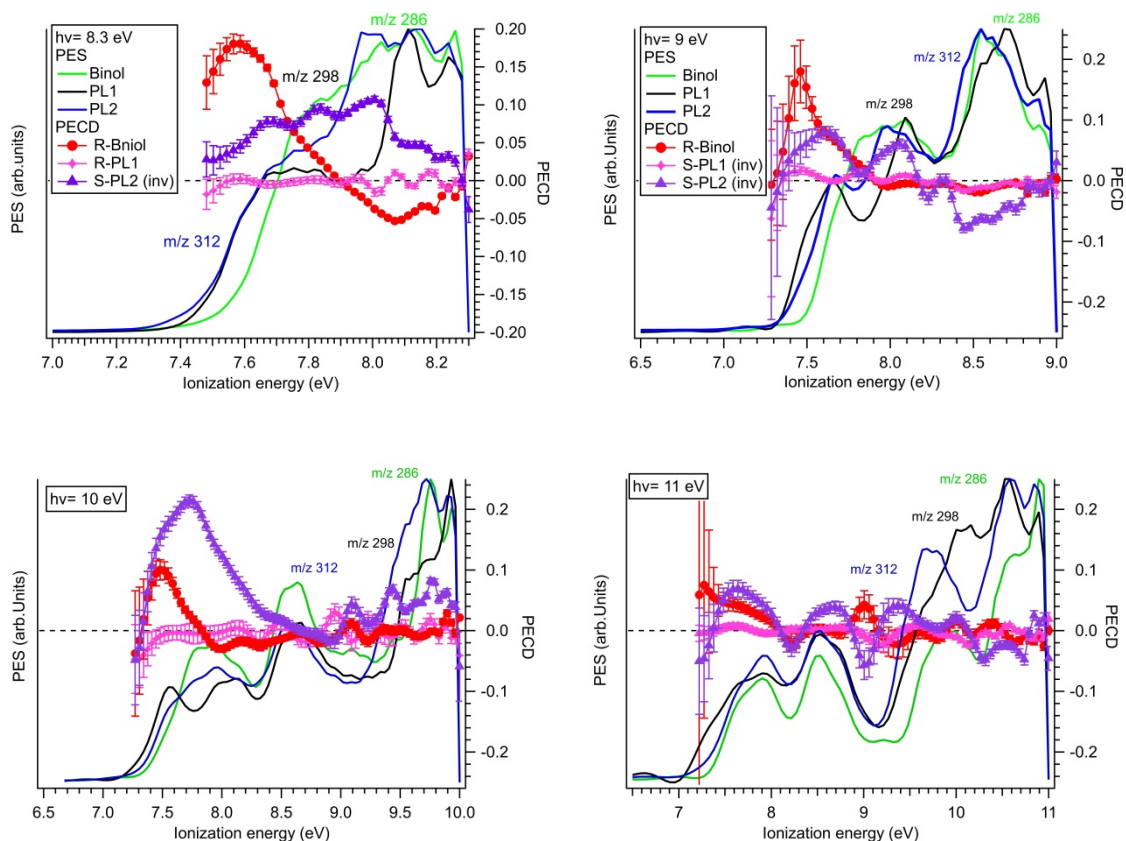
**Figure 134:** PES et PECD du (R/S) PL2 de  $h\nu = 8.3$  eV à  $h\nu = 15$  eV

Le PECD de PL2 atteint 12 % à 8.3 eV avec un signe négatif dans la première bande, puis change de signe et de magnitude le long des bandes suivantes. A 9 eV, nous résolvons au moins 3 bandes dans le PES expérimental, et le PECD montre des structures plus résolues dues à différents états électroniques congestionnés que le PES expérimental. Notons que

PL2 à  $h\nu = 10$  eV présente un PECD très intense qui atteint  $\sim 26\%$  sur la bande entre  $\sim 7.2$ - $8$  eV, avec un « mirroring » quasi-parfait entre les énantiomères (R) et (S) qui montre la fiabilité des données, démontrant aussi la même énantiopureté pour les deux énantiomères.

### 3.3 Comparaison entre binol PL1 et PL2 à 8.3 eV

Les PES / PECD du Binol et ses dérivés PL1 et PL2 ont été superposés sur le même graphe aux énergies de photon  $h\nu = 8.3$  eV,  $h\nu = 9$  eV,  $h\nu = 10$  eV et  $h\nu = 11$  eV, afin de comparer la géométrie de chacun en étudiant leurs spectres PES, et en particulier l'influence du changement de l'angle diédral sur le PECD (cf Figure 135).



**Figure 135:** Les PES/PECD expérimentaux du R-binol ( $m/z$  286) et ses dérivés R-PL1 ( $m/z$  298) et R-PL2 ( $m/z$  312) à  $h\nu = 8.3$  eV, 9, 10 et 11 eV. Le PECD de S-PL2 a été inversé à  $h\nu = 8.3$  eV, de même pour S-PL1 et S-PL2 aux énergies  $h\nu = 9$  eV,  $h\nu = 10$  eV et  $h\nu = 11$  eV.

Sur la Figure 135, on raisonne d'abord sur les PES/PECD à  $h\nu = 8.3$  eV, où nous remarquons une plus forte intensité (en valeur absolue) du PECD de binol par rapport à PL1 et PL2, sur la première bande du PES. Une étude antérieure de CD à deux photons (2PCD) montre que le dichroïsme se trouve fortement renforcé par la torsion et la

délocalisation des électrons  $\pi$  des molécules à chiralité axiale<sup>271</sup>. Un raisonnement similaire sur l'effet de torsion (angle diédral ( $\Theta$ )) montre un  $|\text{PECD}|$  qui suit le même ordre que  $\Theta$ , i.e. PECD (binol) > PECD (PL2) > PECD (PL1) (dans le cas à  $h\nu = 8.3$  eV) et pour la première bande des PES qui correspond notamment à l'orbitale HOMO, sans doute à caractère  $\pi$ , localisée sur les cycles naphthalènes. En outre, les PES de PL2/PL1 sont décalés en énergie par rapport au PES du binol (à  $h\nu = 8.3$  eV). Il est à noter que, d'après une étude antérieure<sup>272</sup>, la déviation d'une conformation perpendiculaire des binaphtols vers les géométries « cisoïdes » ou « transoïdes » entraîne un décalage notable vers le rouge (jusqu'à 0.2 eV) de la transition énergétique la plus basse. Notons aussi les modifications de la structure électronique des trois composés, qui est visibles sur nos PES expérimentaux à toute énergie, et montrant une structure plus congestionnée pour les premières bandes pour le binol à 8.3 eV, due probablement à la présence du groupe hydroxyle dans les unités naphtol, qui peut induire un mélange des états électroniques<sup>272</sup>. Par contre, deux bandes distinctes vers 7.6-8 eV sont visibles sur les spectres de PL1 et PL2, i.e. une structure électronique, probablement, assez semblable, surtout pour les premières bandes, à  $h\nu = 8.3$  eV. De plus, le décalage vers le rouge de l' $\text{IP}_{\text{ad}}$  de PL2 / PL1 par rapport au binol est dû à leurs géométries conjuguées, où les électrons se trouvent plus délocalisés sur les trois anneaux dans le cas de PL1 et PL2. Ces déplacements résultent de la contrainte stérique imposée par les ponts, ce qui provoque une déviation des substituants oxygénés par rapport au plan des deux cycles aromatiques, réduisant ainsi la délocalisation des paires non liante d'oxygène<sup>283</sup>. Par suite, l'interaction entre les trois cycles est plus faible pour PL1/PL2, ce qui justifie la présence des deux bandes dans le PES à 8.3 eV, mais conduisent à un certain décalage<sup>278 280</sup>.

Une étude antérieure<sup>283</sup>, confirme que la conformation des biaryles/binaphtyles en termes d'angle diédral peut être contrôlée en faisant varier la longueur du groupe de liaison entre chaque groupe aryle (le pont), afin de pouvoir manipuler les propriétés optiques et électrochimiques de ces molécules. Ainsi, en raccourcissant la longueur du pont (méthylène)<sub>n</sub>, l'angle diédral diminue, en raison de la diminution de la contribution des paires non liantes d'oxygène sur le pont aux électrons  $\pi$  des cycles aromatiques. Sur la



base de ces observations, nous pouvons classer la valeur de l'angle diédral pour les dérivés de binols de la manière suivante:  $\Theta$  (PL2) >  $\Theta$  (PL1), ce qui correspond aux angles diédraux préalablement calculés:  $\Theta$  (PL2) > =  $-61^\circ$  > ( $\Theta$  (PL1) =  $-49^\circ$ )<sup>272</sup>. Ceci est aussi consistant avec  $\Theta$  (binol) > =  $-90^\circ$  > ( $\Theta$  (PL2) =  $-61^\circ$  (car absence de pont= longueur de pont  $\rightarrow\infty$ )).

Nous notons également à  $h\nu = 8.3$  eV (cf Figure 135) que  $|b_1|$  (PL2) >  $|b_1|$  (PL1), i.e. une diminution du signal PECD, à une même énergie de photon, lorsque nous raccourcissons la liaison méthylène et réduisons donc l'angle diédral<sup>283</sup>. Cependant, cette comparaison entre le binol et ses deux dérivés n'est valable à une énergie de photon donnée que si l'orbitale HOMO du binol et de ses dérivés est similaire et localisée sur les cycles pour minimiser les effets de PECD induits par la substitution chimique au niveau du pont. De plus la rigidité torsionnelle ne semble pas jouer un grand rôle, avec le fort PECD du binol qui est supérieur au PECD (PL1) pourtant plus rigide.

A  $h\nu = 9$  eV, le PECD garde le même ordre d'intensité (i.e. PECD (binol) > PECD (PL2) > PECD (PL1) pour la première bande du PES (sans doute l'HOMO). Cependant, à  $h\nu = 10$  eV et  $h\nu = 11$  eV, le PECD de PL2 montre une intensité plus forte que celle du binol surtout dans la région des orbitales  $\pi$  (localisée sur les cycles), et moins forte sur les orbitales les plus internes, sans doute à caractère  $\sigma$ . Quant à PL1, son PECD reste remarquablement faible à toutes les énergies de photons.

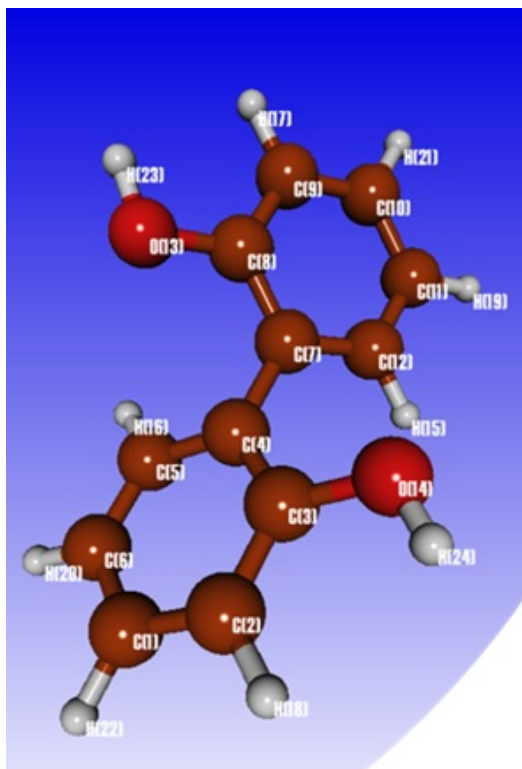
Pour résumer, les expériences de PECD sur les dérivés de binol apparaissent très sensibles à la conformation (angle diédral d'équilibre) et à la structure électronique de ces molécules. Une rationalisation quantitative sur la distribution conformationnelle en fonction de l'angle diédral n'est possible qu'à l'aide de calculs ad hoc. Ces calculs sont alors fondamentaux pour une confirmation théorique sur l'origine des changements majeurs de PECD observés quand on passe du binol à PL1 puis PL2. De tels calculs sont hélas aujourd'hui hors de portée au vu de la complexité moléculaire des systèmes étudiés. Nous proposons dans la partie suivante une approche très préliminaire du problème avec des premiers calculs sur un système modèle.



## C - Calculs de géométrie et PECD sur un système modèle le 2,2' – biphénol, et comparaison avec l'expérience

### 1 Calcul de structure

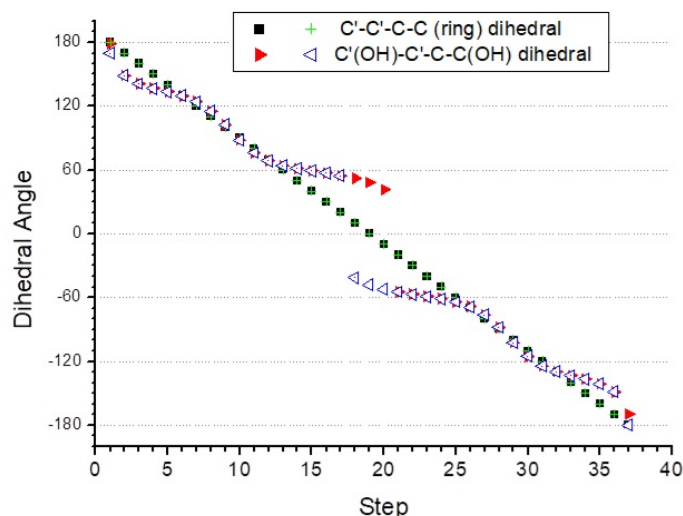
La 2,2' biphénol, est une molécule modèle, souvent, adoptée dans les calculs d'activité optique des composés binaphtyls<sup>284</sup> (cf Figure 136).



**Figure 136:** Structure moléculaire du 2,2' biphénol

Afin d'approcher les problématiques liées à la structure du binol, I. Powis a effectué des calculs de géométrie sur la molécule 2,2' biphénol en variant les angles diédraux suivants :  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$  et  $C_{12}-C_7-C_4-C_5$ . En effet, nous avons réalisé que les deux anneaux aromatiques ne sont pas plans mais peuvent être plissés (« puckering »). Donc, quand l'angle diédral devient petit, ce qui amène les OH dans une configuration plus encombrée, le mouvement de plissement tente de garder les groupes OH plus éloignés. De ce fait, des calculs ont été réalisés pour différents modes de progression des deux angles diédraux en considérant le conformère de plus basse énergie TRSN6. Sur la figure 137, d'une part, l'angle diédral  $C_{12}-C_7-C_4-C_5$  est balayé sur 360 degrés par pas de 10 degrés. D'autre part, nous avons effectué deux scans en changeant l'autre angle diédral  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$  commençant à  $\pm 180^\circ$  (config Trans) et allant dans le sens des aiguilles d'une montre ou

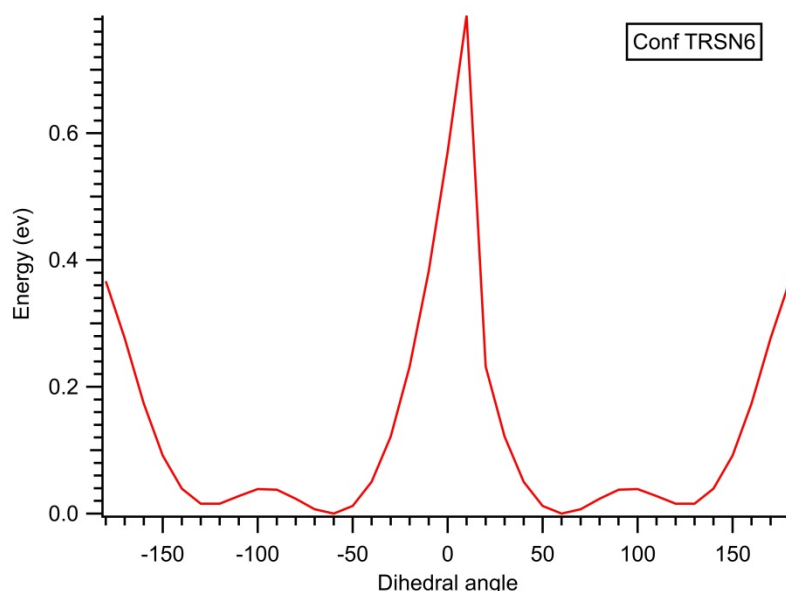
dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (le symbole en triangle montre lequel) (cf Figure 137).



**Figure 137:** Variation des deux angles dièdres  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$  et  $C_{12}-C_7-C_4-C_5$  en fonction des pas.

À chaque pas, le reste de la géométrie est optimisé, y compris l'angle diédral  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$ . Comme nous pouvons le voir sur la figure 137, le « puckering » dévie la géométrie de l'angle diédral  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$  autour de  $0^\circ$  (config cis), vu qu'il ressort clairement de la ligne droite. En d'autres termes, lorsque l'angle diédral annulaire ( $C_{12}-C_7-C_4-C_5$ ) s'approche de 0 dans les deux sens, l'angle diédral  $C_8(OH)-C_7-C_4-C_3(OH)$  résiste et s'en écarte. En fait, le sens du « puckering » est conservé pour le premier pas de 10 degrés après 0, puis bascule de l'autre côté.

Afin de simplifier notre analyse de conformères, nous négligeons l'effet des groupes OH sur la géométrie des conformères, et nous considérons seulement le changement de l'angle diédral ( $C_{12}-C_7-C_4-C_5$ ). Le potentiel de torsion a été calculé sur le conformère le plus stable du biphénol TRSN6 (cf Figure 138).

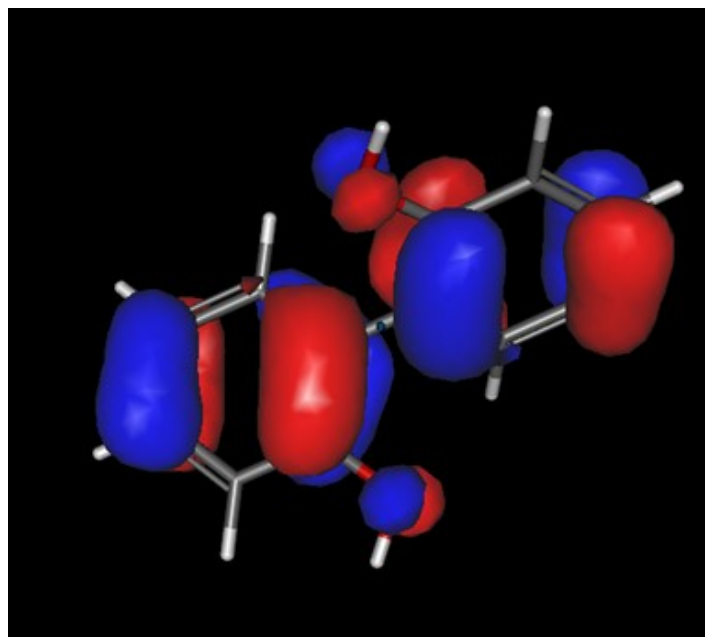


**Figure 138:** Potentiel de torsion en fonction de l'angle diédral (C12-C7-C4-C5) en utilisant des calculs MP2. Les énergies calculées correspondent au conformère TRSN6 du biphénol.

En examinant le potentiel de torsion (cf Figure 138), les géométries « intéressantes » sont les suivantes : A  $\pm 10^\circ$ , le potentiel possède une double valeur, selon la direction dans laquelle il a été abordé avant que le « puckering » ne bascule de l'autre côté, indiquant qu'il y a deux conformères. Ensuite, comme le montre le graphe précédent (cf Figure 137), il y a deux structures autour de  $0^\circ$  (« puckering ») dans deux directions), i.e. il y a deux énantiomères sous la configuration cis ( $0^\circ$ ) en raison du « puckering » des anneaux. Cette géométrie est nominale plane, i.e. achiral, donc nous allons la négliger. A  $\pm 180^\circ$ , la géométrie est à nouveau nominale plane, bien qu'après une rotation complète, la géométrie « Trans » ne redevienne pas complètement plane, mais garde une « mémoire » du « puckering » qu'elle a traversé. Donc, les géométries à  $\pm 180^\circ$  montre une petite différence (bien que les deux soient nominale à  $180^\circ$ ), suffisante être chirales. Notons également les doubles minima à  $\pm 60^\circ$ ,  $\pm 120^\circ$ , suggérant deux conformations principales avec un écart énergétique de 15.4 meV, soit 0.35 kcal/mol. Ces géométries que nous considérons ici comme étant le premier et le deuxième minimum local, respectivement, seront prises en compte dans nos projections de calculs de PECB (voir plus loin).

La figure 139 présente une représentation de la densité de l'orbitale HOMO du 2,

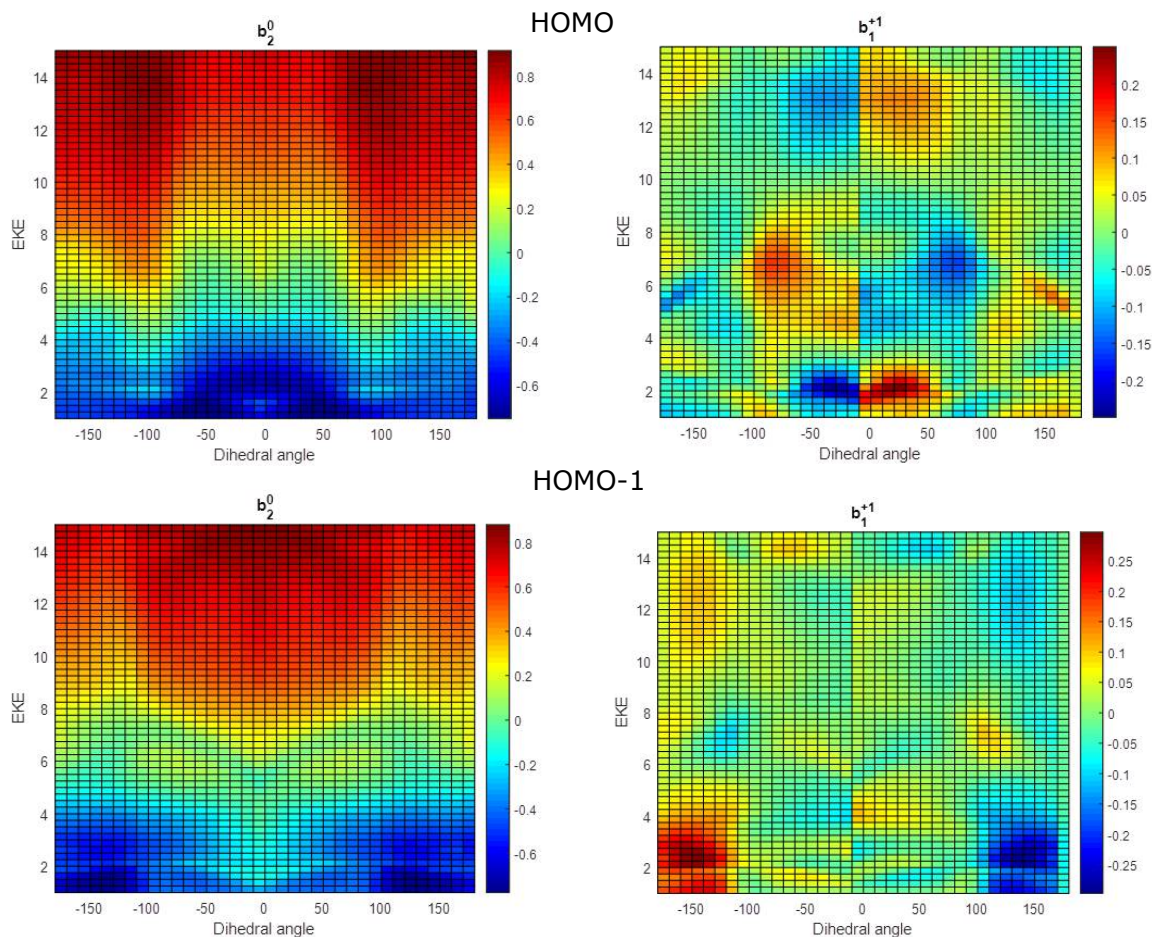
2,2'-biphénol, calculée par Ivan Powis par CMS- $X\alpha$ , montrant la localisation de l'orbitale HOMO (à caractère  $\pi$ ) sur les cycles. Ainsi, les premières orbitales sont localisées sur les cycles.



**Figure 139:** Orbitale HOMO, calculée par CMS- $X\alpha$ , du 2, 2' biphénol.

## 2 PECD

Il a été procédé à une modélisation des observables de PI (notamment  $b_1$ ,  $b_2$ ) sur le 2,2' biphéol en fonction de l'angle diédral et de l'énergie cinétique (EKE) pour les orbitales HOMO et HOMO-1, respectivement, en utilisant la méthode de diffusion CMS- $X\alpha$  décrite dans le chapitre 2 (cf Figure 140)

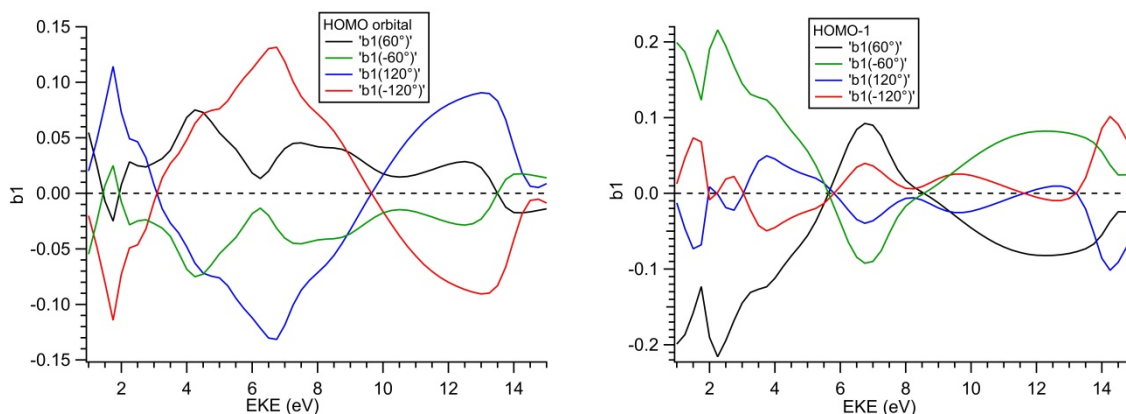


**Figure 140:** Cartographie de la variation du paramètre d'anisotropie  $b_2$  et du paramètre chiroptique  $b_1$  pour les orbitales HOMO et HOMO-1 en fonction de l'énergie cinétique et de l'angle diédral du 2,2' biphénol.

Sur la figure 140, le paramètre d'anisotropie  $b_2$  montre des variations douces et semble peu sensible au potentiel moléculaire i.e. à l'angle diédral, et relativement différent pour les deux orbitales HOMO et HOMO-1. Au contraire,  $b_1$  montre des oscillations marquées, voire brutales, en fonction de l'angle diédral et de l'énergie cinétique, avec une intensité élevée de l'ordre de 0.2 entre 0-4 eV (KE) et des angles diédraux compris entre  $-50^\circ$  et  $+50^\circ$  pour l'orbitale HOMO, et de l'ordre de 0.25 et des angles dièdres compris entre  $-150^\circ$  et  $+150^\circ$  pour l'orbitale HOMO-1. De plus, sur les figures précédentes, le PECD n'est pas complètement nul vers  $0^\circ$  (surtout) et  $180^\circ$  à cause du « click » de puckering (cf Figure 140) qui induit un énantiomérisme lié à la rotation des OH. On retrouve ici clairement les caractéristiques uniques du PECD en termes de sensibilité au potentiel moléculaire, bien plus poussée que pour le paramètre  $b_2$ .

Nous montrons sur la figure 141 le  $b_1$  calculé pour les deux conformères les plus stables du 2,2' biphénol (d'après le potentiel de torsion) à  $\pm 60^\circ$ ,  $\pm 120^\circ$  (minimums locaux, cf

Figure 138).



**Figure 141:**  $b_1$  correspondants aux conformères les plus stables ( $\pm 60^\circ$  et  $\pm 120^\circ$ ) de 2,2' biphénol pour les orbitales HOMO et HOMO-1, obtenus par des calculs CMS- $X\alpha$ .

Sur la figure 141, on observe mieux que sur la figure 140 la forte sensibilité du PECD aux différents conformères, i.e. aux changements de l'angle diédral ( $\pm 60^\circ \rightarrow \pm 120^\circ$ ) pour l'orbitale HOMO et HOMO-1. Comme attendu, on remarque un énantiomerisme parfait pour les deux orbitales entre les conformères ayant des angles diédraux opposés ( $-60^\circ$  vs  $60^\circ$  et  $-120^\circ$  vs  $120^\circ$ ), car  $\pm 60^\circ - \pm 120^\circ$  correspond à la région où l'on peut négliger l'effet du « puckering » (cf Figure 137), avec une intensité maximale du  $b_1$  de l'ordre  $\sim 0.13$  pour la conformation ayant un angle diédral de  $\pm 120^\circ$ . L'énantiomerisme conformationnel est parfait aussi pour l'orbitale HOMO-1 avec une intensité maximale de l'ordre de 0.22 pour la conformation ayant un angle diédral de  $\pm 60^\circ$ .

### 3 Comparaison Expériences/Théorie

La description théorique du PECD du binol et ses dérivés, reste un défi de modélisation. Essayons cependant de comparer les résultats expérimentaux avec ceux calculés sur la molécule modèle 2,2' biphénol. De plus, le calcul de structure sur le binol, PL1 et PL2, réalisé précédemment<sup>272</sup>, nous aidera aussi à affiner notre compréhension du paysage conformationnel en fonction du changement de l'angle diédral de ces molécules dans nos conditions expérimentales.

Nous savons que l'énergie d'ionisation verticale de l'orbitale HOMO pour le binol et ses dérivés est de l'ordre  $\sim 7.5-7.7$  eV. Nous prenons le cas à 8.3 eV afin d'étudier le

changement du PECD pour  $E_c = 0.6$  eV pour l'HOMO. En effet, le PECD mesuré sur le binol est de  $\sim 20$  % à cette énergie, avec un angle diédral de  $-90^\circ$  d'après l'étude antérieure<sup>272</sup>. Pour PL2, le PECD est de l'ordre  $\sim 12$  % avec un angle diédral de  $\Theta = -61^\circ$ . Quant à PL1, à 8.3 eV, le PECD tend vers zéro avec un angle diédral de  $-49^\circ$ . Nous comparons les résultats expérimentaux de PECD (en tenant compte des valeurs des angles diédraux préalablement calculés pour le binol, PL1 et PL2), avec les tendances des  $b_1$  calculés sur les conformères les plus stables de 2, 2' biphénol (cf Figure 141).

Les résultats théoriques (cf Figure 141) montrent que pour l'orbitale HOMO ( $KE \sim 0-3$  eV), le PECD du 2, 2' biphénol atteint 26 % pour des angles diédraux de  $\pm 120^\circ$ , i.e. quand la molécule adopte la configuration « Transoïde », et chute jusqu'à 10 % quand celle-ci adopte la configuration « Cisoïde » ( $\Theta = 60^\circ$ ). Cette constatation est conforme à nos résultats expérimentaux, et s'applique bien au cas du binol ayant une conformation « Transoïde » et un PECD de 20 %, et à PL2 qui adopte une configuration « Cisoïde » avec un PECD 12 %. PL1 adopte aussi la conformation « Cisoïde » ( $\Theta = 49^\circ$ ), et son PECD mesuré tend vers zéro, tendant ainsi vers une géométrie plane (achirale).

Il existe un bon accord entre les courbes de PECD calculés pour la molécule modèle (cf Figure 141) et la mesure expérimentale du PECD des molécules étudiées (binol, PL1 et PL2) dans l'orbitale HOMO (cf Figure 135). Cet accord fournit des modèles de conformations prédites par la théorie qui peuvent exister dans nos conditions expérimentales. Mais, malgré la concordance de ces résultats expérimentaux avec ceux calculés, l'évaluation quantitative des amplitudes de PECD n'est pas comparable aux résultats expérimentaux, vu la différence des structures électroniques de ces deux molécules.

Pour l'orbitale HOMO-1, aucune comparaison avec la théorie n'est possible à notre niveau, car il est difficile d'estimer la position de l'orbitale HOMO-1. Néanmoins, le calcul sur les conformères les plus stables du 2, 2' biphénol montre bien la variation du PECD en fonction de la valeur de l'angle diédral, et prédit un comportement inverse entre les conformères les plus stables (i.e un PECD plus intense pour la conformation « Cisoïde »). Nous pouvons, par contre, faire des hypothèses, au vu des résultats expérimentaux et



théoriques et des résultats des études antérieures<sup>272</sup>.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié pour la première fois le PECD d'une famille de trois molécules à chiralité axiale (des dérivés de binaphtyles) possédant différentes valeurs d'angle diédraux entre les plans aromatiques. Une diminution de l'intensité du PECD à mesure que l'angle diédral diminue a été constaté sur le binol et ses dérivés (PL1 et PL2). La comparaison avec la théorie a été réalisée sur une molécule modèle plus simple, confirmant l'effet du changement de l'angle diédral sur l'intensité du PECD, en particulier un PECD plus intense pour la conformation Transoïde dans l'orbitale HOMO. Cet accord fournit des modèles de conformations prédites par la théorie qui peuvent exister dans nos conditions expérimentales.

Cependant la rationalisation par les calculs s'avère difficile et l'évaluation quantitative des amplitudes de PECD sur la molécule modèle n'est pas comparable aux résultats expérimentaux sur la famille des binaphtyles, vu la différence des structures électroniques entre ces molécules. Une intercomparaison quantitative nécessiterait à l'avenir la réalisation de calculs CMS-X $\cdot$  sur les binaphtyles eux-mêmes, ce qui constitue un défi pour la théorie au vu de la taille des systèmes.



---

## Conclusion générale et perspectives futures

---

Après avoir développé (chapitre 1), les concepts de bases relatifs aux champs de la chiralité et de la photoionisation moléculaire, et leur combinaison à travers le PECD, nous avons présenté (chapitre 2) les trois éléments cruciaux pour la réalisation de nos expériences : une source de rayonnement VUV CPL (la ligne DESIRS), un spectromètre de photoélectrons capable d'observer des asymétries avant/arrière en mode PEPICO (DELICIOUS 3), des méthodes complémentaires de mise en phase gaz adaptées à la nature de nos systèmes-cibles (thermodésorption d'aérosols (TD) et chauffage résistif en four (RH)).

Un fois ces bases posées, nous avons présenté un large éventail de résultats expérimentaux, parfois complétés de simulations numériques, touchant de façon globale à la photodynamique VUV (en couche de valence), et au PECD en particulier, sur des systèmes chiraux, présentant soit une chiralité centrale (cas des édifices moléculaires à base d'acides aminés), soit une chiralité axiale (cas des binaphtyles).

Ainsi, dans le chapitre 3, la fragmentation, la spectroscopie de photoélectrons et le PECD de l'acide aminé proline ont été présentés en détails, et sur une large gamme spectrale, en utilisant deux méthodes de vaporisation (TD et RH), conduisant à trois températures internes différentes. Grâce à la séparation énergétique (situation assez unique) en deux groupes de conformères, nous avons mis en évidence un mode de fragmentation spécifique de la proline. Nous avons pu extraire, à chaque température, un

PECD spécifique aux groupes de conformères, permettant grâce à des calculs CMS- $X\alpha$ , de rationaliser le paysage conformationnel. Ce faisant nous avons pu raffiner et confirmer un scénario astrophysique impliquant le PECD dans l'origine de l'homochiralité de la vie. L'étude de Pro, après celle de l'alanine<sup>109 137 285</sup>, ouvre des perspectives pour l'étude d'autres acides aminés tels que la cystéine (rôle de l'atome de soufre sur le monomère, pont di-sulfide sur le dimère), et la serine (monomères) et ses octomères qui se forment préférentiellement de façon homochirale, ce qui revêt un fort intérêt astrobiologique<sup>286</sup>. Dans une autre direction, une perspective à ce travail serait, l'étude de l'effet de la solvatation par l'eau sur des acides aminés, i.e. l'observation du PECD sur des jets liquides (une telle expérience est en cours sur DESIRS en collaboration avec B. Winter).

Dans le chapitre 4, nous avons réalisé une étude purement expérimentale sur deux acides aminés aromatiques (Trp et Tyr) produits en phase gaz par la méthode TD. Les données de PES/PECD obtenues nécessitent une rationalisation par des calculs adéquats mais complexes du fait notamment du grand nombre de conformères impliqués. Elles constituent cependant une base de données utile pour l'étude du PECD de nanoparticules (NPs) biofonctionnalisées (de type Au/Ag + Trp/Tyr) qui sont des interfaces modèles métal/matière biologique.

Dans le chapitre 5, nous avons étendu nos études vers des systèmes de complexité croissante. L'étude, purement expérimentale, de dipeptides contenant la proline Pro-Gly et Gly-Pro a montré des PECD et des modes de fragmentation très spécifiques, tandis que c-Pro-Pro présente un PECD très intense et structuré. Poussant à l'extrême la démarche consistant à tester, de façon phénoménologique, la sensibilité du PECD à la taille des systèmes, nous avons étudié le PECD de NPs homochirales (Pro, Trp, Tyr). Cette étude a montré des niveaux de PECD très réduits par rapport à la molécule libre, de l'ordre du 1 % au maximum, sans doute à cause de la diffusion électronique au sein des NPs, un effet non compensé par la présence d'une possible cristallisation procurant un ordre local. Une continuité logique de nos expériences consisterait en l'amélioration de la méthode de préparation des NPs (température, nature du solvant, séchage...), afin de voir l'influence de

la cristallisation, avec une maille elle-même chirale dans le cas de Tyr, sur le PECD et le CD, avec en outre l'amélioration du S/N, en travaillant sur la qualité du vide notamment. Néanmoins le présent travail ouvre la voie aux études de NPs complexes biofonctionnalisés<sup>287 288</sup> avec notamment l'étude d'une possible chiralité induite des ligands vers le cœur métallique<sup>289</sup>.

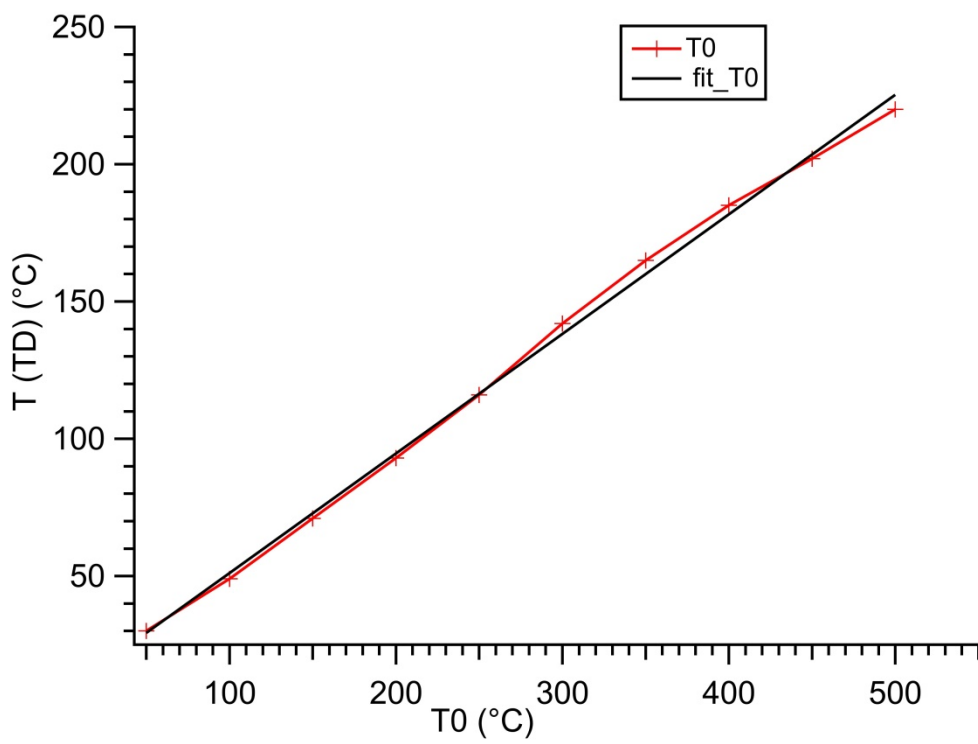
Enfin, dans le chapitre 6, nous avons étudié pour la première fois le PECD d'une famille de trois molécules à chiralité axiale (des dérivés de binaphtyles) possédant différentes valeurs d'angle diédral entre les plans aromatiques. Nous avons mis en évidence de fortes disparités entre les 3 systèmes, notamment en termes d'intensité de PECD, très faible pour la molécule ayant le plus petit angle diédral. La comparaison avec la théorie réalisée sur une molécule-modèle plus simple, met en lumière de façon qualitative un spectaculaire effet de changement de l'angle diédral sur l'intensité du PECD. Néanmoins une intercomparaison quantitative nécessiterait à l'avenir la réalisation de calculs CMS-X · sur les binaphtyles eux-mêmes, ce qui pour l'heure constitue un défi au vu de la taille des systèmes. Le présent travail sur les dérivés de binaphtyles donne une base de PECD statique (état fondamental) et ouvre des perspectives pour des expériences de PECD résolu en temps, via un schéma pompe/sonde à la femtoseconde, dans le prolongement des études de CD résolus en temps en phase liquide menées au LOB<sup>272</sup>.

---

## Annexe

---

Courbe d'étalonnage de la température au bout du TD ( $T_{TD}$ ) en fonction de la température de consigne ( $T_0$ ):



## Références :

- [1] Barron, L. D. Symmetry and Molecular Chirality. *Chem. Soc. Rev.* **15**, 189–223 (1986).
- [2] Meierhenrich, U. *Amino Acids and the Asymmetry of life. Advances in Astrobiology and Biogeophysics* (Springer, 2008).
- [3] Zehnacker, A. & Suhm, M. A. Chirality recognition between neutral molecules in the gas phase. *Angew. Chemie-International Ed.* **47**, 6970–6992 (2008).
- [4] Berthod, A. Chiral Recognition Mechanisms. *Anal. Chem.* **78**, 2093–2099 (2006).
- [5] Nguyen, L. A., He, H. & Pham-huy, C. Chiral Drugs : An Overview. **2**, 85–100 (2015).
- [6] Sekhon. Exploiting the Power of Stereochemistry in Drugs: An Overview of Racemic and Enantiopure Drugs. *J. Mod. Med. Chem.* (2013) doi:10.12970/2308-8044.2013.01.01.2.
- [7] Brenna, E., Fuganti, C. & Serra, S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron-Asymmetry* **14**, 1–42 (2003).
- [8] Quack, M., Stohner, J. & Willeke, M. High-Resolution Spectroscopic Studies and Theory of Parity Violation in Chiral Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 741–769 (2008).
- [9] Darquie, B., Stoeffler, C., Shelkovnikov, A., Dausy, C., Amy-Klein, A., Chardonnet, C., Zrig, S., *et al.* Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy. *Chirality* **22**, 870–884 (2010).
- [10] Laerdahl, J. K. & Schwerdtfeger, P. Fully relativistic ab initio calculations of the energies of chiral molecules including parity-violating weak interactions. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **60**, 4439–4453 (1999).
- [11] Collet, A., Crassous, J., Dutasta, J.-P. & Guy, L. *Molécules Chirales : stéréochimie et propriétés.* (EDP Sciences/CNRS éditions, 2006).
- [12] Elena, A. R., Pablo, R., Elias, R. R. & Angel, R. J. Teaching Helical Chirality with a Paper Helicopter. *Chem. Educ. J.* **17**, (2016).
- [13] Bada, J. L. & Miller, S. L. Racemization and the origin of optically active organic compounds in living organisms. *Biosystems.* **20**, 21–6 (1987).
- [14] Berova, N., Nakanishi, K. & Woody, R. *Circular dichroism principles and applications.* (Wiley-VCH, 2000).

- [15] Brack, A. From interstellar amino acids to prebiotic catalytic peptides: A review. *Chem. Biodivers.* **4**, 665–679 (2007).
- [16] Evans, A. C., Meinert, C., Giri, C., Goesmann, F. & Meierhenrich, U. J. Chirality, photochemistry and the detection of amino acids in interstellar ice analogues and comets. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5447–5458 (2012).
- [17] Wu, C. S., Ambler, E., Hayward, R. W., Hoppes, D. D. & Hudson, R. P. Experimental test of parity conservation in beta decay. *Physical Review* vol. 105 1413–1415 (1957).
- [18] Rikken, G. L. J. A. & Raupach, E. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature* **390**, 493–494 (1997).
- [19] Rikken, G. L. J. A. & Raupach, E. Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **58**, 5081–5084 (1998).
- [20] Flores, J. J., Bonner, W. A. & Massey, G. A. Asymmetric Photolysis of (RS)-Leucine with Circularly Polarized Ultraviolet Light. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3622–3625 (1977).
- [21] Bonner, W. A. & Bean, B. D. Asymmetric photolysis with elliptically polarized light. *Orig. Life Evol. Biosph.* **30**, 513–517 (2000).
- [22] Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J. H., Gledhill, T. M., McCall, A., Clark, S., Ménard, F., *et al.* Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality. *Science (80-. ).* **281**, 672–674 (1998).
- [23] Kwon, J., Tamura, M., Hough, J. H., Kusakabe, N., Nagata, T., Nakajima, Y., Lucas, P. W., *et al.* Near-infrared circular polarization survey in star-forming regions: Correlations and trends. *Astrophys. J. Lett.* **795**, (2014).
- [24] Engel, M. H. & Nagy, B. Distribution and enantiomeric composition of aminoacids in the murchinson meteorite. *Nature* **296**, 837–840 (1982).
- [25] Cronin, J. R. & Pizzarello, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science (80-. ).* **275**, 951–955 (1997).
- [26] Soai, K., Shibata, T., Morioka, H. & Choji, K. Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule. *Nature* **378**, 767–768 (1995).
- [27] Meinert, C., de Marcellus, P., d’Hendecourt, L. L., Nahon, L., Jones, N. C., Hoffmann, S.

- V, Bredehoft, J. H., *et al.* Photochirogenesis: Photochemical models on the absolute asymmetric formation of amino acids in interstellar space. *Phys. Life Rev.* **8**, 307–330 (2011).
- [28] Myrgorodska, I., Meinert, C., Hoffmann, S. V, Jones, N. C., Nahon, L. & Meierhenrich, U. J. Absolute Asymmetric Formation of Chiral Molecules Relevant in Prebiotic Evolution. *Chempluschem* **82**, 74–87 (2017).
- [29] Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., Bredehoft, J. H., Hoffmann, S. V, Barbier, B. & Brack, A. Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state. *Angew. Chemie-International Ed.* **44**, 5630–5634 (2005).
- [30] Meinert, C., Hoffmann, S. V, Cassam-Chenai, P., Evans, A. C., Giri, C., Nahon, L. & Meierhenrich, U. J. Photonenergy-controlled symmetry breaking with circularly polarized light. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **53**, 210–214 (2014).
- [31] Meinert, C., Bredehoeft, J. H., Filippi, J. J., Baraud, Y., Nahon, L., Wien, F., Jones, N. C., *et al.* Anisotropy Spectra of Amino Acids. *Angew. Chemie-International Ed.* **51**, 4484–4487 (2012).
- [32] De Marcellus, P., Meinert, C., Nuevo, M., Filippi, J. J., Danger, G., Deboffe, D., Nahon, L., *et al.* Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light. *Astrophys. J. Lett.* **727**, (2011).
- [33] Modica, P., Meinert, C., de Marcellus, P., Nahon, L., Meierhenrich, U. J. & d’Hendecourt, L. L. S. Enantiomeric Excesses Induced in Amino Acids by Ultraviolet Circularly Polarized Light Irradiation of Extraterrestrial Ice Analogs: A Possible Source of Asymmetry for Prebiotic Chemistry. *Astrophys. J.* **788**, 79 (2014).
- [34] Meinert, C., Myrgorodska, I., de Marcellus, P., Buhse, T., Nahon, L., Hoffmann, S. V, d’Hendecourt, L. L. S., *et al.* Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science (80-. ).* **352**, 208–212 (2016).
- [35] de Marcellus, P., Meinert, C., Myrgorodska, I., Nahon, L., Buhse, T., d’Hendecourt L., S. & Meierhenrich, U. J. Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proc Natl Acad Sci U S A* **112**, 965–970 (2015).
- [36] Pitzer, M., Kastirke, G., Kunitski, M., Jahnke, T., Bauer, T., Goihl, C., Trinter, F., *et al.*

- Absolute Configuration from Different Multifragmentation Pathways in Light-Induced Coulomb Explosion Imaging. *Chemphyschem* **17**, 2465–2472 (2016).
- [37] Bijvoet, J. M., Peerdeman, A. F. & Van Bommel, A. J. Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays. *Nature* **168**, 271–272 (1951).
- [38] de Tullio, P., Géczy, J., Ceccato, A., Crommen, J., Hubert, P., Felikidis, A. & Liégeois, J.-F. Enantiomeric separation of pirlindole by liquid chromatography using different types of chiral stationary phases. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **18**, 605–614 (2002).
- [39] Al Rabaa, A., Le Barbu, K., Lahmani, F. & Zehnacker-Rentien, A. van der Waals complexes between chiral molecules in a supersonic jet: A new spectroscopic method for enantiomeric discrimination. *J. Phys. Chem. A* **101**, 3273–3278 (1997).
- [40] Piccirillo, S., Bosman, C., Toja, D., Giardini-Guidoni, A., Pierini, M., Troiani, A. & Speranza, M. Gas-phase enantiodifferentiation of chiral molecules: Chiral recognition of 1-phenyl-1-propanol/2-butanol clusters by resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy. *Angew. Chemie-International Ed. English* **36**, 1729–1731 (1997).
- [41] Zehnacker, A. *Chiral Recognition in the Gas Phase. Chiral Recognition in the Gas Phase* (CRC Press, 2010). doi:10.1201/9781420082289.
- [42] Le Barbu, K., Lahmani, F. & Zehnacker-Rentien, A. Formation of hydrogen-bonded structures in jet-cooled complexes of a chiral chromophore studied by IR/UV double resonance spectroscopy: Diastereoisomeric complexes of (+/-)-2-naphthyl-1-ethanol with (+/-)-2-amino-1-propanol. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6271–6278 (2002).
- [43] Evangelisti, L., Caminati, W., Patterson, D., Javix, T., Xu, Y., West, C. & Pate, B. A chiral tagging strategy for determining absolute configuration and enantiomeric excess by molecular rotational spectroscopy. in *72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* RG03 (2017). doi:10.15278/isms.2017.RG03.
- [44] Pitzer, M., Kunitski, M., Johnson, A. S., Jahnke, T., Sann, H., Sturm, F., Schmidt, L. P., *et al.* Direct determination of absolute molecular stereochemistry in gas phase by Coulomb explosion imaging. *Science (80-. )*. **341**, 1096–1100 (2013).
- [45] Christensen, L., Nielsen, J. H., Slater, C. S., Lauer, A., Brouard, M. & Stapelfeldt, H.



- Using laser-induced Coulomb explosion of aligned chiral molecules to determine their absolute configuration. *Phys. Rev. A* **92**, 33411 (2015).
- [46] Herwig, P., Zawatzky, K., Grieser, M., Heber, O., Jordon-Thaden, B., Krantz, C., Novotny, O., *et al.* Imaging the Absolute Configuration of a Chiral Epoxide in the Gas Phase. *Science (80-. )*. **342**, 1084–1086 (2013).
- [47] Kitamura, T., Nishide, T., Shiromaru, H., Achiba, Y. & Kobayashi, N. Direct observation of 'dynamic' chirality by Coulomb explosion imaging. *J. Chem. Phys.* **115**, 5–6 (2001).
- [48] Beaulieu, S., Comby, A., Descamps, D., Fabre, B., Garcia, G. A., Géneaux, R., Harvey, A. G., *et al.* Photoexcitation circular dichroism in chiral molecules. *Nat. Phys.* **14**, 484–489 (2018).
- [49] Rozen, S., Comby, A., Bloch, E., Beauvarlet, S., Descamps, D., Fabre, B., Petit, S., *et al.* Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules. *Phys. Rev. X* **9**, (2019).
- [50] Patterson, D., Schnell, M. & Doyle, J. M. Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy. *Nature* **497**, 475–477 (2013).
- [51] Domingos, S. R., Pérez, C. & Schnell, M. Sensing Chirality with Rotational Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **69**, (2018).
- [52] Patterson, D. & Schnell, M. New studies on molecular chirality in the gas phase: enantiomer differentiation and determination of enantiomeric excess. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 11114–11123 (2014).
- [53] Shubert, V. A., Schmitz, D., Patterson, D., Doyle, J. M. & Schnell, M. Identifying enantiomers in mixtures of chiral molecules with broadband microwave spectroscopy. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **53**, 1152–1155 (2014).
- [54] Shubert, V. A., Schmitz, D. & Schnell, M. Enantiomer-sensitive spectroscopy and mixture analysis of chiral molecules containing two stereogenic centers – Microwave three-wave mixing of menthone. *J. Mol. Spectrosc.* **300**, 31–36 (2014).
- [55] Barron, L. D. *Molecular light scattering and optical activity*. (Cambridge University Press, 2004).
- [56] LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. RELATIVISTIC COSMOLOGY. in *The Classical Theory of Fields* 358–397 (Elsevier, 1975). doi:10.1016/b978-0-08-025072-4.50021-6.

- [57] Schellman, J. A. Circular Dichroism and Optical Rotation. *Chem. Rev.* **75**, 323–331 (1975).
- [58] Wallace, B. A., Janes, R. W. & Wallace, B. A. Circular dichroism and synchrotron radiation circular dichroism spectroscopy: tools for drug discovery. *Biochem. Soc. Trans.* **31**, 631–3 (2003).
- [59] Gedanken, A., Lagier, H. D., Schiller, J., Klein, A. & Hormes, J. The 190-nm transition in carbonyls: CD measurements of camphor using synchrotron radiation. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5342–5344 (1986).
- [60] Horsch, P., Urbasch, G. & Weitzel, K. M. Circular dichroism in ion yields in multiphoton ionization of (R)-propylene oxide employing femtosecond laser pulses. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **225**, 587–594 (2011).
- [61] Boesl, U., Bornschlegl, A., Loge, C. & Titze, K. Resonance-enhanced multiphoton ionization with circularly polarized light: chiral carbonyls. *Anal Bioanal Chem* **405**, 6913–6924 (2013).
- [62] Loge, C. & Boesl, U. Multiphoton ionization and circular dichroism: new experimental approach and application to natural products. *Chemphyschem* **12**, 1940–1947 (2011).
- [63] Hong, A., Choi, C. M., Eun, H. J., Jeong, C., Heo, J. & Kim, N. J. Conformation-specific circular dichroism spectroscopy of cold, isolated chiral molecules. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **53**, 7805–7808 (2014).
- [64] Hong, A., Jang, H., Jeong, C., Choi, M. C., Heo, J. & Kim, N. J. Electronic Circular Dichroism Spectroscopy of Jet-Cooled Phenylalanine and Its Hydrated Clusters. *J Phys Chem Lett* **7**, 4385–4390 (2016).
- [65] Prumper, G., Viefhaus, J., Cvejanovic, S., Rolles, D., Gessner, O., Lischke, T., Hentges, R., *et al.* Upper limits for stereoselective photodissociation of free amino acids in the vacuum ultraviolet region and at the C 1s edge. *Phys. Rev. A* **69**, art. 063717 (2004).
- [66] Kurouski, D. Advances of Vibrational Circular Dichroism (VCD) in bioanalytical chemistry. A review. *Analytica Chimica Acta* vol. 990 54–66 (2017).
- [67] Nafie, L. A., Keiderling, T. A. & Stephens, P. J. Vibrational Circular Dichroism. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2715–2723 (1976).
- [68] He, Y., Wang, B., Dukor, R. K. & Nafie, L. A. Determination of absolute configuration

- of chiral molecules using vibrational optical activity: A review. *Appl. Spectrosc.* **65**, 699–723 (2011).
- [69] Hemmers, O., Guillemin, R. & Lindle, D. W. Nondipole effects in soft X-ray photoemission. *Radiat. Phys. Chem.* **70**, 123–147 (2004).
- [70] Becker, U. & Shirley, D. A. VUV and Soft X-Ray Photoionization. (1996).
- [71] Cooper, J. & Zare, R. N. Angular Distribution of Photoelectrons. *J. Chem. Phys.* **48**, 942 (1968).
- [72] Ritchie, B. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. II. *Phys. Rev. A* **14**, 359–362 (1976).
- [73] Ganjitabar, H., Hadidi, R., Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. Vibrationally-resolved photoelectron spectroscopy and photoelectron circular dichroism of bicyclic monoterpene enantiomers. *J. Mol. Spectrosc.* **353**, 11–19 (2018).
- [74] Powis, I. Photoelectron spectroscopy and circular dichroism in chiral biomolecules: L-alanine. *J. Phys. Chem. A* **104**, 878–882 (2000).
- [75] Powis, I. Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid. *J. Chem. Phys.* **112**, 301–310 (2000).
- [76] Böwering, N., Lischke, T., Schmidtke, B., Müller, N., Khalil, T. & Heinzmann, U. Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187–1190 (2001).
- [77] Garcia, G. A., Nahon, L., Lebech, M., Houver, J. C., Doweck, D. & Powis, I. Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor. *J. Chem. Phys.* **119**, 8781–8784 (2003).
- [78] Nahon, L., Garcia, G. A. & Powis, I. Valence shell one-photon photoelectron circular dichroism in chiral systems. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **204**, 322–334 (2015).
- [79] Turchini, S. Conformational effects in photoelectron circular dichroism. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 503001 (2017).
- [80] Hadidi, R., Bozanic, D. K., Garcia, G. A. & Nahon, L. Electron asymmetries in the photoionization of chiral molecules: possible astrophysical implications. *Adv. Phys. X* **3**, 1477530 (2018).

- [81] Powis, I. Photoelectron circular dichroism in chiral molecules. *Adv. Chem. Phys.* **138**, 267–329 (2008).
- [82] Nahon, L., Nag, L., Garcia, G. A., Myrgorodska, I., Meierhenrich, U., Beaulieu, S., Wanie, V., *et al.* Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range: Sensitivity to isomerism and enantiomeric purity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 12696–12706 (2016).
- [83] Nahon, L., Garcia, G. A., Harding, C. J., Mikajlo, E. A. & Powis, I. Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light. *J. Chem. Phys.* **125**, 114309 (2006).
- [84] Stranges, S., Turchini, S., Alagia, M., Alberti, G., Contini, G., Decleva, P., Fronzoni, G., *et al.* Valence photoionization dynamics in circular dichroism of chiral free molecules: The methyl-oxirane. *J. Chem. Phys.* **122**, 244303 (2005).
- [85] Catone, D., Turchini, S., Contini, G., Prosperi, T., Stener, M., Decleva, P. & Zema, N. Photoelectron circular dichroism of isopropanolamine. *Chem. Phys.* **482**, 294–302 (2017).
- [86] Nahon, L., Nag, L., Garcia, G. A., Myrgorodska, I., Meierhenrich, U., Beaulieu, S., Wanie, V., *et al.* Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range: sensitivity to isomerism and enantiomeric purity. *Phys Chem Chem Phys* **18**, 12696–12706 (2016).
- [87] Powis, I., Harding, C. J., Garcia, G. & Nahon, L. A valence photoelectron imaging investigation of chiral asymmetry in the photoionization of fenchone and a comparison with camphor. *Chemphyschem* **9**, 475–483 (2008).
- [88] Stener, M., Fronzoni, G., Di Tommaso, D. & Decleva, P. Density functional study on the circular dichroism of photoelectron angular distribution from chiral derivatives of oxirane. *J. Chem. Phys.* **120**, 3284–3296 (2004).
- [89] Garcia, G. A., Dossmann, H., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. Photoelectron circular dichroism and spectroscopy of trifluoromethyl- and methyl-oxirane: a comparative study. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 16214–16224 (2014).
- [90] Turchini, S., Catone, D., Zema, N., Contini, G., Prosperi, T., Decleva, P., Stener, M., *et al.*

Conformational Sensitivity in Photoelectron Circular Dichroism of 3-Methylcyclopentanone. *Chemphyschem* **14**, 1723–1732 (2013).

- [91] Powis, I., Daly, S., Tia, M., Cunha de Miranda, B., Garcia, G. & Nahon, L. A photoionization investigation of small, homochiral clusters of glycidol using circularly polarized radiation and velocity map electron-ion coincidence imaging. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 467–476 (2014).
- [92] Nahon, L., Garcia, G. A., Soldi-Lose, H., Daly, S. & Powis, I. Effects of dimerization on the photoelectron angular distribution parameters from chiral camphor enantiomers obtained with circularly polarized vacuum-ultraviolet radiation. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **82**, (2010).
- [93] Daly, S., Powis, I., Garcia, G. A., Tia, M. & Nahon, L. An imaging photoelectron-photoion coincidence investigation of homochiral 2R,3R-butanediol clusters. *J. Chem. Phys.* **147**, 13937 (2017).
- [94] Tia, M. Dichroïsme Circulaire de Photoelectron (PECD) sur des systèmes chiraux isolés. vol. PhD (Université Paris-Sud, 2014).
- [95] Garcia, G., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. Vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light. *Nat. Commun.* **4**, 2132 (2013).
- [96] Contini, G., Zema, N., Turchini, S., Catone, D., Prosperi, T., Carravetta, V., Bolognesi, P., *et al.* Vibrational state dependence of beta and D asymmetry parameters: the case of the highest occupied molecular orbital photoelectron spectrum of methyl-oxirane. *J Chem Phys* **127**, 124310 (2007).
- [97] Powis, I. Communication: The influence of vibrational parity in chiral photoionization dynamics. *J Chem Phys* **140**, 111103 (2014).
- [98] Rafiee Fanoood, M. M., Ganjitabar, H., Garcia, G. A., Nahon, L., Turchini, Si. vibronic modulation of the chiral photoelectron angular distribution generated by photoionization of limonene enantiomers with circularly polarized synchrotron & Powis, I. Rafiee. *Chemphyschem* (2017) doi:10.1002/cphc.201701248.
- [99] Lux, C., Wollenhaupt, M., Bolze, T., Liang, Q. Q., Kohler, J., Sarpe, C. & Baumert, T. Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and

Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses. *Angew. Chemie-International Ed.* **51**, 5001–5005 (2012).

- [100] Lehmann, C. S., Ram, N. B., Powis, I. & Janssen, M. H. M. Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection. *J Chem Phys* **139**, 234307 (2013).
- [101] Kastner, A., Ring, T., Krüger, B. C., Park, G. B., Schäfer, T., Senftleben, A. & Baumert, T. Intermediate state dependence of the photoelectron circular dichroism of fenchone observed via femtosecond resonance-enhanced multi-photon ionization. *J. Chem. Phys.* **147**, 13926 (2017).
- [102] Rafiee Fanoood, M. M., Janssen, M. H. M. & Powis, I. Wavelength dependent photoelectron circular dichroism of limonene studied by femtosecond multiphoton laser ionization and electron-ion coincidence imaging. *J Chem Phys* **145**, 124320 (2016).
- [103] Beaulieu, S., Ferré, A., Généaux, R., Canonge, R., Descamps, D., Fabre, B., Fedorov, N., *et al.* Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules. *New J. Phys.* **18**, 102002 (2016).
- [104] Beaulieu, S., Comby, A., Descamps, D., Petit, S., Légaré, F., Fabre, B., Blanchet, V., *et al.* Multiphoton photoelectron circular dichroism of limonene with independent polarization state control of the bound-bound and bound-continuum transitions. *J. Chem. Phys.* **149**, (2018).
- [105] Kastner, A., Lux, C., Ring, T., Zullighoven, S., Sarpe, C., Senftleben, A. & Baumert, T. Enantiomeric Excess Sensitivity to Below One Percent by Using Femtosecond Photoelectron Circular Dichroism. *Chemphyschem* **17**, 1119 (2016).
- [106] Comby, A., Bloch, E., Bond, C. M. M., Descamps, D., Miles, J., Petit, S., Rozen, S., *et al.* Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism. *Nat. Commun.* **9**, 5212 (2018).
- [107] Fanoood, M. M., Ram, N. B., Lehmann, C. S., Powis, I. & Janssen, M. H. M. Enantiomer-specific analysis of multi-component mixtures by correlated electron imaging-ion mass spectrometry. *Nat Commun* **6**, 7511 (2015).
- [108] Janssen, M. H. M. & Powis, I. Direct enantiomer-sensitive mass spectrometry of chiral

- mixtures by mass-selected photoelectron circular dichroism. *Spectrosc. Online* **15**, 16–23 (2017).
- [109] Tia, M., Cunha De Miranda, B., Daly, S., Gaie-Levrel, F., Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. VUV photodynamics and chiral asymmetry in the photoionization of gas phase alanine enantiomers. *J. Phys. Chem. A* **118**, 2765–2779 (2014).
- [110] Comby, A., Beaulieu, S., Boggio-Pasqua, M., Descamps, D., Légaré, F., Nahon, L., Petit, S., *et al.* Relaxation Dynamics in Photoexcited Chiral Molecules Studied by Time-Resolved Photoelectron Circular Dichroism: Toward Chiral Femtochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4514–4519 (2016).
- [111] Cherepkov, N. A. & Raseev, G. Photoionization of oriented CO molecule - linear dichroism in the angular-distribution of photoelectrons. *J. Chem. Phys.* **103**, 8238–8246 (1995).
- [112] Jahnke, T., Weber, T., Landers, A. L., Knapp, A., Schossler, S., Nickles, J., Kammer, S., *et al.* Circular dichroism in K-shell ionization from fixed-in-space CO and N-2 molecules. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 73002 (2002).
- [113] Lebech, M., Houver, J. C., Lafosse, A., Dowek, D., Alcaraz, C., Nahon, L. & Lucchese, R. R. Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization. *J. Chem. Phys.* **118**, 9653–9663 (2003).
- [114] Schönhense, G. Circular Dichroism and Spin Polarization in Photoemission from Adsorbates and Non-Magnetic Solids. *Phys. Scr.* **T31**, 255–275 (2007).
- [115] Dubs, R. L., Dixit, S. N. & McKoy, V. (1+1) CDAD: A new technique for studying photofragment alignment. *J. Chem. Phys.* **86**, 5886–5887 (1987).
- [116] Westphal, C., Bansmann, J., Getzlaff, M. & Schönhense, G. Circular Dichroism in the angular distribution of photoelectrons from oriented CO molecules. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 151–154 (1989).
- [117] Dowek, D., Pérez-Torres, J. F., Picard, Y. J., Billaud, P., Elkharrat, C., Houver, J. C., Sanz-Vicario, J. L., *et al.* Circular dichroism in photoionization of H<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233003 (2010).
- [118] Dowek, D., Lebech, M., Houver, J. C. & Lucchese, R. R. Circular Dichroism in Molecular

Frame photoemission. *Mol. Phys.* **105**, 1757 (2007).

- [119] Tia, M., Pitzer, M., Kastirke, G., Gatzke, J., Kim, H. K., Trinter, F., Rist, J., *et al.* Observation of Enhanced Chiral Asymmetries in the Inner-Shell Photoionization of Uniaxially Oriented Methyloxirane Enantiomers. *J Phys Chem Lett* **8**, 2780–2786 (2017).
- [120] Nahon, L., de Oliveira, N., Garcia, G., Gil, J. F., Pilette, B., Marcouille, O., Lagarde, B., *et al.* 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).
- [121] Garcia, G., Cunha de Miranda, B., Tia, M., Daly, S. & Nahon, L. DELICIOUS III: a multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultra-violet photodynamics studies. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 53112 (2013).
- [122] Marcouille, O., Brunelle, P., Chubar, O., Marteau, F., Massal, M., Nahon, L., Tavakoli, K., *et al.* Design, construction and magnetic measurements of the HU640 (OPHELIE2) undulator dedicated to the DESIRS VUV beamline at SOLEIL. in *Synchrotron Radiation Instrumentation, Pts 1 and 2, vol.879* (eds. Choi, J. Y. & Rah, S.) vol. 879 311–314 (2007).
- [123] Mercier, B., Compin, M., Prevost, C., Bellec, G., Thissen, R., Dutuit, O. & Nahon, L. Experimental and theoretical study of a differentially pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the vacuum ultraviolet photon energy range. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vacuum Surfaces Film.* **18**, 2533–2541 (2000).
- [124] Nahon, L., Alcaraz, C., Marlats, J. L., Lagarde, B., Polack, F., Thissen, R., Lepère, D., *et al.* Very high spectral resolution obtained with SU5: A vacuum ultraviolet undulator-based beamline at Super-ACO. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1320–1329 (2001).
- [125] Nahon, L., Lagarde, B., Polack, F., Alcaraz, C., Dutuit, O., Vervloet, M. & Ito, K. A new VUV high resolution undulator-based beamline at Super-ACO. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **404**, 418–429 (1998).
- [126] Nahon, L. & Alcaraz, C. SU5: a calibrated variable-polarization synchrotron radiation beam line in the vacuum-ultraviolet range. *Appl. Opt.* **43**, 1024–1037 (2004).



- [127] Tang, X., Garcia, G., Gil, J.-F. & Nahon, L. Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultra-violet beamline DESIRS. *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 123108 (2015).
- [128] Eppink, A. T. J. B. & Parker, D. H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477–3484 (1997).
- [129] Sztaray, B. & Baer, T. Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3763–3768 (2003).
- [130] Baer, T. & Tuckett, R. P. Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO). *Phys Chem Chem Phys* **19**, 9698–9723 (2017).
- [131] Garcia, G., Soldi-Lose, H. & Nahon, L. A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 23102 (2009).
- [132] Bodi, A., Hemberger, P., Gerber, T. & Sztaray, B. A new double imaging velocity focusing coincidence experiment: i2PEPICO. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 83105 (2012).
- [133] Williams, J. B., Trevisan, C. S., Schöffler, M. S., Jahnke, T., Bocharova, I., Kim, H., Ulrich, B., *et al.* Imaging polyatomic molecules in three dimensions using molecular frame photoelectron angular distributions. *Phys. Rev. Lett.* **108**, (2012).
- [134] Tang, X., Lin, X., Zhang, W., Garcia, G. A. & Nahon, L. Double imaging photoelectron photoion coincidence sheds new light on the dissociation of energy-selected CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23923–23931 (2016).
- [135] Kruger, J., Garcia, G. A., Felsmann, D., Moshhammer, K., Lackner, A., Brockhinke, A., Nahon, L., *et al.* Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy for multiplexed detection of intermediate species in a flame. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 22791–22804 (2014).
- [136] Garcia, G. A., Tang, X., Gil, J. F., Nahon, L., Ward, M., Batut, Ss. double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: O. and O., Fittschen, C., *et al.* Synchrotron-based double imaging

- photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: OH and OD. *J Chem Phys* **142**, 164201 (2015).
- [137] Tia, M., de Miranda, B. C., Daly, S., Gaie-Levrel, F., Garcia, G. A., Powis, I. & Nahon, L. Chiral Asymmetry in the Photoionization of Gas-Phase Amino-Acid Alanine at Lyman-alpha Radiation Wavelength. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2698–2704 (2013).
- [138] Wiley, W. C. & Maclaren, I. H. Time of flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [139] Tang, X., Garcia, G. A., Gil, J. F. & Nahon, L. Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultraviolet beamline DESIRS. *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 123108 (2015).
- [140] Gaie-Levrel, F., Garcia, G., Schwell, M. & Nahon, L. VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer: case of the amino-acids tryptophan and phenylalanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7024–7036 (2011).
- [141] Wang, X., Gidwani, A., Girshick, S. L. & McMurry, P. H. Aerodynamic focusing of nanoparticles: II. Numerical simulation of particle motion through aerodynamic lenses. *Aerosol Science and Technology* vol. 39 624–636 (2005).
- [142] D.K. Božanić, G. A. Garcia, O. Sublemontier, J. Pajovic, V. D. and L. N. VUV angle-resolved Photoemission observed by velocity map imaging: case of Au Nanoparticle. (*In Final Prep.* 2020).
- [143] Whitaker, B. J. Imaging in Molecular Dynamics. 266 (2003).
- [144] Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A. & Reisler, H. Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2634–2642 (2002).
- [145] Whitaker, B. J. Image reconstruction: The Abel transform. *ACS Symp. Ser.* **770**, 68–77 (2001).
- [146] Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4989–4996 (2004).
- [147] Sztaray, B., Bodi, A. & Baer, T. Modeling unimolecular reactions in photoelectron photoion coincidence experiments. *J. Mass Spectrom.* **45**, 1233–1245 (2010).

- [148] Baer, T. & Hase, W. L. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. (Oxford University Press, 1996).
- [149] T. Beyer and D. F. Swinehart, *Commun. ACM* **16**, 379 (1973). **16**, 1973 (1973).
- [150] Jensen, F. *Molecular modelling. Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* vol. 90 (2007).
- [151] Davenport, J. W. Ultraviolet photoionization cross-sections for N{-2} and CO. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 945–948 (1976).
- [152] Dill, D. & Dehmer, J. L. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method. *J. Chem. Phys.* **61**, 692–699 (1974).
- [153] Johnson, K. H. 'Multiple-Scattering' model for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **45**, 3085–3095 (1966).
- [154] Norman, J. G. SCF-Xa-SW calculations on PH{-3} using a non-empirical scheme for choosing overlapping-sphere radii. *J. Chem. Phys.* **61**, 4630–4635 (1974).
- [155] Norman Jr., J. G. Non-empirical versus empirical choices for overlapping-sphere radii ratios in SCF-Xa-SW calculations on perchlorate and sulfur dioxide. *Mol. Phys.* **31**, 1191–1198 (1976).
- [156] Allewell, N. M., Licata, V. J. & Yuan, X. Proteins: An Introduction. *Princ. Med. Biol.* **4**, 1–23 (1995).
- [157] Miles, A. J. & Wallace, B. A. Synchrotron radiation circular dichroism spectroscopy of proteins and applications in structural and functional genomics. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 39–51 (2006).
- [158] Rau, H. Direct asymmetric photochemistry with Circularly Polarized Light. in *Chiral Photochemistry* (eds. Inoue, Y. & Ramamurthy, V.) 1–44 (Marcel Dekker, 2004).
- [159] Snyder, P. A., Vipond, P. M. & Johnson, W. C. Circular dichroism of the alkyl amino acids in the vacuum ultraviolet. *Biopolymers* **12**, 975–992 (1973).
- [160] Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G. A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki, H., *et al.* Absolute asymmetric photoreactions of aliphatic amino acids by circularly polarized synchrotron radiation: Critically pH-dependent photobehavior. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11618–11627 (2002).
- [161] Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F. & Nakagawa, K. First observation of

- natural circular dichroism spectra in the extreme ultraviolet region using a polarizing undulator-based optical system and its polarization characteristics. *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 455–462 (2009).
- [162] Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F. & Nakagawa, K. Chiroptical Study of alpha-Aliphatic Amino Acid Films in the Vacuum Ultraviolet Region. *J. Phys. Chem. A* **114**, 11928–11932 (2010).
- [163] Ramek, M., Kelterer, A. M. & Nikolić, S. Ab initio and molecular mechanics conformational analysis of neutral L-proline. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 1033–1045 (1997).
- [164] Kim, T. Y., Valentine, S. J., Clemmer, D. E. & Reilly, J. P. Gas-phase conformation-specific photofragmentation of proline-containing peptide ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **21**, 1455–1465 (2010).
- [165] Girod, M., Sanader, Z., Vojkovic, M., Antoine, R., MacAleese, L., Lemoine, J., Bonacic-Koutecky, V., *et al.* UV photodissociation of proline-containing peptide ions: Insights from molecular dynamics. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **26**, 432–443 (2015).
- [166] Yuan, Y., Mills, M. J. L., Popelier, P. L. A. & Jensen, F. Comprehensive analysis of energy minima of the 20 natural amino acids. *J. Phys. Chem. A* **118**, 7876–7891 (2014).
- [167] Blanco, S., Lesarri, A., Lopez, J. C. & Alonso, J. L. The gas-phase structure of alanine. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11675–11683 (2004).
- [168] Dehareng, D. & Dive, G. Vertical ionization energies of alpha-L-amino acids as a function of their conformation: an ab initio study. *Int. J. Mol. Sci.* **5**, 301–332 (2004).
- [169] Abo-Riziq, A., Grace, L., Crews, B., Callahan, M. P., van Mourik, T. & de Vries, M. S. Conformational Structure of Tyrosine, Tyrosyl-glycine, and Tyrosyl-glycyl-glycine by Double Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **115**, 6077–6087 (2011).
- [170] Stepanian, S. G., Reva, I. D., Radchenko, E. D. & Adamowicz, L. Conformers of nonionized proline. matrix-isolation infrared and post-hartree - fock ab initio study. *J. Phys. Chem. A* **105**, 10664–10672 (2001).
- [171] Czinki, E. & Császár, A. G. Conformers of gaseous proline. *Chem. - A Eur. J.* **9**, 1008–1019 (2003).

- [172] Tian, S. X. & Yang, J. Effects of intramolecular hydrogen bonding on the ionization energies of proline. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **45**, 2069–2072 (2006).
- [173] Coutinho, L. H., Homem, M. G. P., Cavasso-Filho, R. L., Marinho, R. R. T., Lago, A. F., De Souza, G. G. B. & De Brito, A. N. Photoabsorption and photoionization studies of the amino acid proline in the VUV region. in *Brazilian Journal of Physics* vol. 35 940–944 (Sociedade Brasileira de Fisica, 2005).
- [174] Pilling, S., Andrade, D. P. P., Do Nascimento, E. M., Marinho, R. R. T., Boechat-Roberty, H. M., De Coutinho, L. H., De Souza, G. G. B., *et al.* Photostability of gas- and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft X-rays. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **411**, 2214–2222 (2011).
- [175] Marinho, R. R. T., Lago, A. F., Homem, M. G. P., Coutinho, L. H., de Souza, G. G. B. & de Brito, A. N. Gas phase photoabsorption and mass spectra of L-alanine and L-proline in the soft X-ray region. *Chem. Phys.* **324**, 420–424 (2006).
- [176] Xia, J. & Levy, R. M. Molecular dynamics of the proline switch and its role in Crk signaling. *J. Phys. Chem. B* **118**, 4535–4545 (2014).
- [177] Wedemeyer, W. J., Welker, E. & Scheraga, H. A. Proline cis-trans isomerization and protein folding. *Biochemistry* vol. 41 14637–14644 (2002).
- [178] Ebrahimi, A., Roohi, H., Habibi, M., Mohammadi, M. & Vaziri, R. Characterization of conformers of non-ionized proline on the basis of topological and NBO analyses: Can nitrogen be a donor of hydrogen bond? *Chem. Phys.* **322**, 289–297 (2006).
- [179] Plekan, O., Feyer, V., Richter, R., Coreno, M., de Simone, M., Prince, K. C. & Carravetta, V. Investigation of the amino acids glycine, proline, and methionine by photoemission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **111**, 10998 (2007).
- [180] Brooks, D. J., Fresco, J. R., Lesk, A. M. & Singh, M. Evolution of amino acid frequencies in proteins over deep time: Inferred order of introduction of amino acids into the genetic code. *Mol. Biol. Evol.* **19**, 1645–1655 (2002).
- [181] King Jordan, I., Kondrashov, F., Adzhubel, I., Wolf, Y., Koonin, E., Kondrashov, A. & Sunyaev, S. A universal trend of amino acid gain and loss in protein evolution. *Nature* **433**, 633–638 (2005).
- [182] Engel, M. H. & Macko, S. A. Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino

- acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265–268 (1997).
- [183] Wilson, K. R., Jimenez-Cruz, M., Nicolas, C., Belau, L., Leonet, S. R. & Ahmed, M. Thermal vaporization of biological nanoparticles: fragment-free vacuum ultraviolet photoionization mass spectra of tryptophan, phenylalanine-glycine-glycine, and beta-carotene. *J. Phys. Chem. A* **110**, 2106–2113 (2006).
- [184] Lago, A. F., Coutinho, L. H., Marinho, R. R. T., de Brito, A. N. & de Souza, G. G. B. Ionic dissociation of glycine, alanine, valine and proline as induced by VUV (21.21 eV) photons. *Chem. Phys.* **307**, 9–14 (2004).
- [185] Tamuliene, J., Romanova, L., Vukstich, V., Papp, A., Shkurin, S., Baliulyte, L. & Snegursky, A. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: proline. *Eur. Phys. J. D* **70**, (2016).
- [186] Fathi, F. & Farrokhpour, H. Valence ionization of l-proline amino acid: Experimental and theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* **565**, 102–107 (2013).
- [187] Lesarri, A., Mata, S., Cocinero, E. J., Blanco, S., López, J. C. & Alonso, J. L. The structure of neutral proline. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 41 4673–4676 (2002).
- [188] Mata, S., Vaquero, V., Cabezas, C., Peña, I., Pérez, C., López, J. C. & Alonso, J. L. Observation of two new conformers of neutral proline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4141–4144 (2009).
- [189] Cannington, P. H. & Ham, N. S. He(I) and he(II) photoelectron-spectra of glycine and related molecules. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **32**, 139–151 (1983).
- [190] Abdoul-Carime, H. & Illenberger, E. Fragmentation of proline induced by slow electrons. *Chem. Phys. Lett.* **397**, 309–313 (2004).
- [191] Vukstich, V. S., Romanova, L. G., Megela, I. G., Papp, A. V. & Snegursky, A. V. Electron-impact-induced fragmentation of proline molecule. *Tech. Phys. Lett.* **40**, 901–904 (2014).
- [192] Pan, Y., Zhang, L. D., Zhang, T. C., Guo, H. J., Hong, X., Sheng, L. S. & Qi, F. Intramolecular hydrogen transfer in the ionization process of alpha-alanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1189–1195 (2009).
- [193] Simon, S., Gil, A., Sodupe, M. & Bertrán, J. Structure and fragmentation of glycine,

- alanine, serine and cysteine radical cations. A theoretical study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **727**, 191–197 (2005).
- [194] Laksman, J., Kooser, K., Levola, H., Itälä, E., Ha, D. T., Rachlew, E. & Kukk, E. Dissociation pathways in the cysteine dication after site-selective core ionization. *J. Phys. Chem. B* **118**, 11688–11695 (2014).
- [195] Itälä, E., Kooser, K., Rachlew, E., Huels, M. A. & Kukk, E. Soft x-ray ionization induced fragmentation of glycine. *J. Chem. Phys.* **140**, (2014).
- [196] Baer, T., Sztáray, B., Kercher, J. P., Lago, A. F., Bödi, A., Skull, C. & Palathinkal, D. Threshold photoelectron photoion coincidence studies of parallel and sequential dissociation reactions. in *Physical Chemistry Chemical Physics* vol. 7 1507–1513 (2005).
- [197] Kercher, J. P., Gengeliczki, Z., Sztáray, B. & Baer, T. Dissociation dynamics of sequential ionic reactions: Heats of formation of Tri-, Di-, and monoethylphosphine. *J. Phys. Chem. A* **111**, 16–26 (2007).
- [198] Rafiee Fanoos, M. M., Ganjitarbar, H., Garcia, G. A., Nahon, L., Turchini, S. & Powis, I. Intense Vibronic Modulation of the Chiral Photoelectron Angular Distribution Generated by Photoionization of Limonene Enantiomers with Circularly Polarized Synchrotron Radiation. *ChemPhysChem* **19**, 921–933 (2018).
- [199] Ganjitarbar, H., Hadidi, R., Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. Vibrationally-resolved photoelectron spectroscopy and photoelectron circular dichroism of bicyclic monoterpene enantiomers. *J. Mol. Spectrosc.* **353**, 11–19 (2018).
- [200] Daly, S., Tia, M., Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. The Interplay Between Conformation and Absolute Configuration in Chiral Electron Dynamics of Small Diols. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **55**, 11054–11058 (2016).
- [201] Millar, T. J. Molecules in high-mass star-forming regions-theory and observation. in *Science with the Atacama Large Millimeter Array* vol. 235 45–58 (2001).
- [202] Kuan, Y. J., Charnley, S. B., Huang, H. C., Tseng, W. L. & Kisiel, Z. Interstellar glycine. *Astrophys. J.* **593**, 848–867 (2003).
- [203] Snyder, L. E., Lovas, F. J., Hollis, J. M., Friedel, D. N., Jewell, P. R., Remijan, A., Ilyushin, V. V., *et al.* A rigorous attempt to verify interstellar glycine. *Astrophys. J.* **619**, 914–930

(2005).

- [204] Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., *et al.* Prebiotic chemicals-amino acid and phosphorus-in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Sci. Adv.* **2**, e1600285 (2016).
- [205] Meierhenrich, U. *Comets and Their Origin: The Tools To Decipher A Comet. Comets and Their Origin: The Tools To Decipher A Comet* (Wiley Blackwell, 2015). doi:10.1002/9783527412778.
- [206] McGuire, B. A., Carroll, P. B., Loomis, R. A., Finneran, I. A., Jewell, P. R., Remijan, A. J. & Blake, G. A. Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>O). *Science (80-. )*. **352**, 1449–1452 (2016).
- [207] Pilling, S., Andrade, D. P. P., de Castilho, R. B., Cavasso, R. L., Lago, A. F., Coutinho, L. H., de Souza, G. G. B., *et al.* Survival of gas phase amino acids and nucleobases in space radiation conditions. in *IAU: Organic Matter in Space* (eds. Kwok, S. & Sandford, S.) vol. 251 371–375 (2008).
- [208] de Vries, M. S. & Hobza, P. Gas-phase spectroscopy of biomolecular building blocks. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 585–612 (2007).
- [209] Rizzo, T. R., Park, Y. D. & Levy, D. H. Dispersed fluorescence of jet-cooled tryptophan: Excited state conformers and intramolecular exciplex formation. *J. Chem. Phys.* **85**, 6945–6951 (1986).
- [210] Chin, W., Mons, M., Dognon, J. P., Mirasol, R., Chass, G., Dimicoli, I., Piuze, F., *et al.* The gas-phase dipeptide analogue acetyl-phenylalanyl-amide: A model for the study of side chain/backbone interactions in proteins. *J. Phys. Chem. A* **109**, 5281–5288 (2005).
- [211] Inokuchi, Y., Kobayashi, Y., Ito, T. & Ebata, T. Conformation of L-tyrosine studied by fluorescence-detected UV-UV and IR-UV double-resonance spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3209–3215 (2007).
- [212] Snoek, L. C., Kroemer, R. T., Hockridge, M. R. & Simons, J. P. Conformational landscapes of aromatic amino acids in the gas phase: Infrared and ultraviolet ion dip spectroscopy of tryptophan. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1819–1826 (2001).
- [213] Schermann, J. P. *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks*.



*Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks* (Elsevier, 2008).

doi:10.1016/B978-0-444-52708-0.X5001-1.

- [214] Pérez, C., Mata, S., Cabezas, C., López, J. C. & Alonso, J. L. The rotational spectrum of tyrosine. *J. Phys. Chem. A* **119**, 3731–3735 (2015).
- [215] Snoek, L. ., Robertson, E. ., Kroemer, R. . & Simons, J. . Conformational landscapes in amino acids: infrared and ultraviolet ion-dip spectroscopy of phenylalanine in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.* **321**, 49–56 (2000).
- [216] Ramaekers, R., Pajak, J., Rospenk, M. & Maes, G. Matrix-isolation FT-IR spectroscopic study and theoretical DFT(B3LYP)/6-31 ++ G\*\* calculations of the vibrational and conformational properties of tyrosine. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **61**, 1347–1356 (2005).
- [217] Martinez, S. J., Alfano, J. C. & Levy, D. H. The electronic spectroscopy of the amino acids tyrosine and phenylalanine in a supersonic jet. *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 421–430 (1992).
- [218] Zhang, W., Carravetta, V., Plekan, O., Feyer, V., Richter, R., Coreno, M. & Prince, K. C. Electronic structure of aromatic amino acids studied by soft x-ray spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
- [219] Plekan, O., Feyer, V., Richter, R., Coreno, M. & Prince, K. C. Valence photoionization and photofragmentation of aromatic amino acids. *Mol. Phys.* **106**, 1143–1153 (2008).
- [220] Seki, K. & Inokuchi, H. Photoelectron spectrum of l-tryptophan in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.* **65**, 158–160 (1979).
- [221] Bakker, J. M., Aleese, L. Mac, Meijer, G. & von Helden, G. Fingerprint ir spectroscopy to probe amino acid conformations in the gas phase. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 1–4 (2003).
- [222] Huang, Z. & Lin, Z. Detailed Ab Initio Studies of the Conformers and Conformational Distributions of Gaseous Tryptophan. *J. Phys. Chem. A* **109**, 2656–2659 (2005).
- [223] Zhang, M., Huang, Z. & Lin, Z. Systematic ab initio studies of the conformers and conformational distribution of gas-phase tyrosine. *J. Chem. Phys.* **122**, (2005).
- [224] Stepanian, S. G., Reva, I. D. & Radchenko, E. D. Combined matrix-isolation infrared and theoretical DFT and ab initio study of the nonionized valine conformers. *J. Phys. Chem. A* **103**, 4404–4412 (1999).

- [225] Cohen, R., Brauer, B., Nir, E., Grace, L. & de Vries, M. S. Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy of Dipeptides. *J. Phys. Chem. A* **104**, 6351–6355 (2000).
- [226] Shimozono, Y., Yamada, K., Ishiuchi, S. I., Tsukiyama, K. & Fujii, M. Revised conformational assignments and conformational evolution of tyrosine by laser desorption supersonic jet laser spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5163–5175 (2013).
- [227] Campbell, S., Beauchamp, J. L., Rempe, M. & Lichtenberger, D. L. Correlations of lone pair ionization energies with proton affinities of amino-acids and related-compounds - site specificity of protonation. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **117**, 83–99 (1992).
- [228] Baek, K. Y., Fujimura, Y., Hayashi, M., Lin, S. H. & Kim, S. K. Density functional theory study of conformation-dependent properties of neutral and radical cationic I - tyrosine and I-tryptophan. *J. Phys. Chem. A* **115**, 9658–9668 (2011).
- [229] Zhan, Q., Wright, S. J. & Zenobi, R. Laser desorption substrate effects. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 525–531 (1997).
- [230] Kaczor, A., Reva, I. D., Proniewicz, L. M. & Fausto, R. Matrix-isolated monomeric tryptophan: Electrostatic interactions as nontrivial factors stabilizing conformers. *J. Phys. Chem. A* **111**, 2957–2965 (2007).
- [231] Gil, A., Simon, S., Rodríguez-Santiago, L., Bertrán, J. & Sodupe, M. Influence of the side chain in the structure and fragmentation of amino acids radical cations. *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 2210–2220 (2007).
- [232] Kotra, R. K., Shimoyama, A., Ponnampereuma, C. & Hare, P. E. AMINO-ACIDS IN A CARBONACEOUS CHONDRITE FROM ANTARCTICA. *J. Mol. Evol.* **13**, 179–183 (1979).
- [233] Garay, A. S. Origin and role of optical isomery in life. *Nature* **219**, 338–340 (1968).
- [234] Bonner, W. A. & Liang, Y.  $\beta$ -decay, Bremsstrahlen, and the origin of molecular chirality. *J. Mol. Evol.* **21**, 84–89 (1984).
- [235] Deber, C. M., Blout, E. R. & Madison, V. Why Cyclic Peptides? Complementary Approaches to Conformations. *Acc. Chem. Res.* **9**, 106–113 (1976).
- [236] Lowe, S. L., Pandey, R. R., Czapinski, J., Kie-Adams, G., Hoffmann, M. R., Thomasson, K. A. & Pierce, K. S. Dipole interaction model predicted  $\pi$ - $\pi^*$  circular dichroism of

- cyclo(L-Pro)<sub>3</sub> using structures created by semi-empirical, ab initio, and molecular mechanics methods. *J. Pept. Res.* **61**, 189–201 (2003).
- [237] Carlson, K. L., Lowe, S. L., Hoffmann, M. R. & Thomasson, K. A. Theoretical UV circular dichroism of cyclo(L-proline-L-proline). *J. Phys. Chem. A* **110**, 1925–1933 (2006).
- [238] Corey, R. B. The Crystal Structure of Diketopiperazine. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1598–1604 (1938).
- [239] Li, X., Hopmann, K. H., Hudecová, J., Isaksson, J., Novotná, J., Stensen, W., Andrushchenko, V., *et al.* Determination of absolute configuration and conformation of a cyclic dipeptide by NMR and chiral spectroscopic methods. *J. Phys. Chem. A* **117**, 1721–1736 (2013).
- [240] Malešević, M., Schumann, M., Jahreis, G., Fischer, G. & Lücke, C. Design of Cyclic Peptides Featuring Proline Predominantly in the cis Conformation under Physiological Conditions. *ChemBioChem* **13**, 2122–2127 (2012).
- [241] Hanzlíková, J., Praus, P. & Baumruk, V. Raman optical activity spectrometer for peptide studies. in *Journal of Molecular Structure* vols 480–481 431–435 (1999).
- [242] Bouř, P., Sychrovský, V., Maloň, P., Hanzlíková, J., Baumruk, V., Pospíšek, J. & Buděšínský, M. Conformation of the dipeptide cyclo(L-Pro-L-Pro) monitored by the nuclear magnetic resonance and Raman optical activity spectra. Experimental and ab initio computational study. *J. Phys. Chem. A* **106**, 7321–7327 (2002).
- [243] Huang, F. & Nau, W. M. A conformational flexibility scale for amino acids in peptides. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **42**, 2269–2272 (2003).
- [244] Buděšínský, M., Šebestík, J., Bednářová, L., Baumruk, V., Šafařík, M. & Bouř, P. Conformational properties of the Pro-Gly motif in the D-Ala-L-Pro-Gly-D-Ala model peptide explored by a statistical analysis of the NMR, Raman, and Raman optical activity spectra. *J. Org. Chem.* **73**, 1481–1489 (2008).
- [245] León, I., Alonso, E. R., Cabezas, C., Mata, S. & Alonso, J. L. Unveiling the n→π\* interactions in dipeptides. *Commun. Chem.* **2**, (2019).
- [246] Alonso, J. L. Private Communication. (2018).
- [247] Tabb, D. L., Smith, L. L., Brechi, L. A., Wysocki, V. H., Lin, D. & Yates, J. R. Statistical characterization of ion trap tandem mass spectra from doubly charged tryptic

- peptides. *Anal. Chem.* **75**, 1155–1163 (2003).
- [248] Gansel, J. K., Thiel, M., Rill, M. S., Decker, M., Bade, K., Saile, V., Von Freymann, G., *et al.* Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. *Science (80-. )*. **325**, 1513–1515 (2009).
- [249] Ren, M., Plum, E., Xu, J. & Zheludev, N. I. Giant nonlinear optical activity in a plasmonic metamaterial. *Nat. Commun.* **3**, (2012).
- [250] Pelayo, J. J., Valencia, I., García, A. P., Chang, L., López, M., Toffoli, D., Stener, M., *et al.* Advances in Physics : X Chirality in bare and ligand-protected metal nanoclusters. **6149**, (2018).
- [251] Rolles, D., Zhang, H., Pešić, Z. D., Bilodeau, R. C., Wills, A., Kukk, E., Rude, B. S., *et al.* Size effects in angle-resolved photoelectron spectroscopy of free rare-gas clusters. *Phys. Rev. A* **75**, 31201 (2007).
- [252] Rolles, D., Zhang, H., Pesic, Z. D., Bozek, J. D. & Berrah, N. Emergence of valence band structure in rare-gas clusters. *Chem. Phys. Lett.* **468**, 148–152 (2009).
- [253] Hartweg, S., Yoder, B. L., Garcia, G. A., Nahon, L. & Signorell, R. Size-Resolved Photoelectron Anisotropy of Gas Phase Water Clusters and Predictions for Liquid Water. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 103402 (2017).
- [254] Goldmann, M., Miguel-Sanchez, J., West, A. H., Yoder, B. L. & Signorell, R. Electron mean free path from angle-dependent photoelectron spectroscopy of aerosol particles. *J Chem Phys* **142**, 224304 (2015).
- [255] Fleck, M. & Petrosyan, A. M. *Salts of amino acids: Crystallization, structure and properties*. *Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties* vol. 9783319062 (Springer International Publishing, 2014).
- [256] Paul, J. & Siegmann, K. Large natural circular dichroism in photoionization. *Chem. Phys. Lett.* **304**, 23–27 (1999).
- [257] Shu, J. N., Wilson, K. R., Ahmed, M. & Leone, S. R. Coupling a versatile aerosol apparatus to a synchrotron: Vacuum ultraviolet light scattering, photoelectron imaging, and fragment free mass spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006).
- [258] Tigrine, S., Chassefière, E., Le Picard, S. & Nathalie Carrasco, P. *Simulations de laboratoire de la photodynamique VUV de l'atmosphère de Titan*.

- [259] Wilson, K. R., Shengli, Z., Jinian, S., Rühl, E., Leone, S. R., Schatz, G. C. & Ahmed, M. Size-dependent angular distributions of low-energy photoelectrons emitted from NaCl nanoparticles. *Nano Lett.* **7**, 2014–2019 (2007).
- [260] Pettine, J., Grubisic, A. & Nesbitt, D. J. Angle- and Momentum-Resolved Photoelectron Velocity Map Imaging Studies of Thin Au Film and Single Supported Au Nanoshells. *J. Phys. Chem. C* **122**, 3970–3984 (2018).
- [261] Wilson, K. R., Peterka, D. S., Jimenez-Cruz, M., Leone, S. R. & Ahmed, M. VUV photoelectron imaging of biological nanoparticles: Ionization energy determination of nanophase glycine and phenylalanine-glycine-glycine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1884–1890 (2006).
- [262] Paul, J., Dorzbach, A. & Siegmann, K. Circular dichroism in the photoionization of nanoparticles from chiral compounds. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2947–2950 (1997).
- [263] Mortaheb, F., Oberhofer, K., Riemensberger, J., Ristow, F., Kienberger, R., Heiz, U., Iglev, H., *et al.* Enantiospecific Desorption Triggered by Circularly Polarized Light. *Angew. Chemie Int. Ed.* (2019) doi:10.1002/anie.201906630.
- [264] Sheng, Y., Shen, D., Zhang, W., Zhang, H., Zhu, C. & Cheng, Y. Reversal Circularly Polarized Luminescence of AIE-Active Chiral Binaphthyl Molecules from Solution to Aggregation. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 13196–13200 (2015).
- [265] Alkorta, I., Cancedda, C., Cocinero, E. J., Dávalos, J. Z., Écija, P., Elguero, J., González, J., *et al.* Static and dynamic properties of 1,1-Bi-2-naphthol and its conjugated acids and bases. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 14816–14825 (2014).
- [266] Brunel, J. M. BINOL: A versatile chiral reagent. *Chemical Reviews* vol. 105 857–897 (2005).
- [267] Berova, N., Bari, L. Di & Pescitelli, G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 914–931 (2007).
- [268] Caricato, M., González, S. D., Ariño, I. A. & Pasini, D. Homochiral BINOL-based macrocycles with  $\pi$ -electron-rich, electron-withdrawing or extended spacing units as receptors for C60. *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 1308–1316 (2014).
- [269] Agnes, M., Sorrenti, A., Pasini, D., Wurst, K. & Amabilino, D. B. Crystal structure

- analyses facilitate understanding of synthesis protocols in the preparation of 6,6'-dibromo-substituted BINOL compounds. *CrystEngComm* **16**, 10131–10138 (2014).
- [270] Caricato, M., Sharma, A. K., Coluccini, C. & Pasini, D. Nanostructuring with chirality: Binaphthyl-based synthons for the production of functional oriented nanomaterials. *Nanoscale* **6**, 7165–7174 (2014).
- [271] Diaz, C., Lin, N., Toro, C., Passier, R., Rizzo, A. & Hernández, F. E. The effect of the  $\pi$ -electron delocalization curvature on the two-photon circular dichroism of molecules with axial chirality. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1808–1813 (2012).
- [272] Schmid, M., Martinez-Fernandez, L., Markovitsi, D., Santoro, F., Hache, F., Improta, R. & Changenet, P. Unveiling Excited-State Chirality of Binaphthols by Femtosecond Circular Dichroism and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 4089–4094 (2019).
- [273] Lustenberger, P., Martinborough, E., Mordasini Denti, T. & Diederich, F. Geometrical optimisation of 1,1'-binaphthalene receptors for enantioselective molecular recognition of excitatory amino acid derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2747–761 (1998) doi:10.1039/a800233i.
- [274] Ishimoto, R., Kamata, K., Suzuki, K., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. Synthesis and structural characterization of BINOL-modified chiral polyoxometalates. *Dalt. Trans.* **44**, 10947–10951 (2015).
- [275] Niezborala, C. & Hache, F. Conformational changes in photoexcited (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol studied by time-resolved circular dichroism. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12783–12786 (2008).
- [276] Toro, C., De Boni, L., Lin, N., Santoro, F., Rizzo, A. & Hernandez, F. E. Two-photon absorption circular dichroism: A new twist in nonlinear spectroscopy. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 3504–3509 (2010).
- [277] Toro, C., De Boni, L., Lin, N., Santoro, F., Rizzo, A. & Hernandez, F. E. Two-photon absorption circular-linear dichroism on axial enantiomers. *Chirality* **22**, E202–E210 (2010).
- [278] Vesga, Y. & Hernandez, F. E. Study of the Effect of the Pulse Width of the Excitation Source on the Two-Photon Absorption and Two-Photon Circular Dichroism Spectra

- of Biaryl Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **120**, 6774–6779 (2016).
- [279] Di Bari, L., Pescitelli, G., Marchetti, F. & Salvadori, P. Anomalous CD/UV exciton splitting of a binaphthyl derivative: The case of 2,2'-diiodo-1,1'-binaphthalene. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6395–6398 (2000).
- [280] Lin, N., Santoro, F., Zhao, X., Toro, C., De Boni, L., Hernández, F. E. & Rizzo, A. Computational challenges in simulating and analyzing experimental linear and nonlinear circular dichroism spectra. R-(+)-1,1'-bis(2-naphthol) as a prototype case. *J. Phys. Chem. B* **115**, 811–824 (2011).
- [281] Sahnoun, R., Koseki, S. & Fujimura, Y. Theoretical investigation of 1,1'-bi-2-naphthol isomerization. *J. Mol. Struct.* **735–736**, 315–324 (2005).
- [282] Zhang, H., Li, H., Wang, J., Sun, J., Qin, A. & Tang, B. Z. Axial chiral aggregation-induced emission luminogens with aggregation-annihilated circular dichroism effect. *J. Mater. Chem. C* **3**, 5162–5166 (2015).
- [283] K. Wongma, N. Bunbamrung, and T. Thongpanchang, *Tetrahedron* **72**, 1533 (2016). Synthesis of bridged biarylbisquinones and effects of biaryl dihedral angles on photo- and electro-chemical properties. *Tetrahedron* **72**, 1533–1540 (2016).
- [284] Mason, S. F., Seal, R. H. & Roberts, D. R. Optical activity in the biaryl series. *Tetrahedron* **30**, 1671–1682 (1974).
- [285] Tia, M. Dichroïsme Circulaire de Photoelectron (PECD) sur des systèmes chiraux isolés. vol. PhD (Université Paris-Sud, 2014).
- [286] Nanita, S. C. & Cooks, R. G. Serine octamers: Cluster formation, reactions, and implications for biomolecule homochirality. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 45 554–569 (2006).
- [287] Ben-Moshe, A., Teitelboim, A., Oron, D. & Markovich, G. Probing the Interaction of Quantum Dots with Chiral Capping Molecules Using Circular Dichroism Spectroscopy. *Nano Lett.* **16**, 7467–7473 (2016).
- [288] Ben-Moshe, A., Maoz, B. M., Govorov, A. O. & Markovich, G. Chirality and chiroptical effects in inorganic nanocrystal systems with plasmon and exciton resonances. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7028–7041 (2013).
- [289] Jesús Pelayo, J., Valencia, I., García, A. P., Chang, L., López, M., Toffoli, D., Stener, M.,

*et al.* Chirality in bare and ligand-protected metal nanoclusters. *Advances in Physics: X* vol. 3 965–998 (2018).



**Titre :** Dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) en couche de valence : systèmes à base d'acides aminés et dérivés de binaphtyles

**Mots clés :** dichroïsme circulaire, photoélectron, homochiralité, Proline, Peptides, Binaphtyle

**Résumé :** Nous avons étudié en détail la photodynamique VUV et le PECD (un effet chiroptique intense) de l'acide aminé Proline (Pro) en phase gaz, seul acide aminé naturel contenant un cycle pyrrolidine. Plusieurs températures ont été utilisées pour faire varier la population de conformères de Pro native, afin d'effectuer une analyse complète des conformères à l'aide des calculs PECD CMS  $X\alpha$ , et ce faisant de raffiner le paysage conformationnel. Le signe des asymétries, similaire au cas de l'alanine, renforce le scénario astrophysique en lien avec l'homochiralité, sans contraintes de température. De plus, nous avons étudié, le PECD sur des acides aminés aromatiques (tryptophane & tyrosine), des chromophores

importants des protéines. Nous avons également étendu la portée de nos études de PECD vers de grands édifices moléculaires tels que des dipeptides à base d'acides aminés (c-Pro-Pro, Gly-Pro et Pro-Gly), jusqu'à des systèmes beaucoup plus complexes comme des nanoparticules homochirales (Pro, Trp et Tyr), pour tester, phénoménologiquement, les limites de sensibilité du PECD par rapport à la complexité moléculaire. Enfin, nous présentons pour la première fois l'étude d'une famille de 3 molécules à chiralité axiale (dérivées de binaphtyles), dont nous avons notamment étudié l'influence de l'angle diédral sur le PECD.

**Title :** Valence-shell photoelectron circular dichroism (PECD) : amino-acids based systems and binaphthyl derivatives.

**Keywords :** circular dichroism, photoelectron, homochirality, Proline, Peptides, Binaphthyl

**Abstract :** We studied in great detail, the VUV photodynamics and PECD (an intense chiroptical effect) of the gas phase amino acid Proline (Pro), the only naturally occurring amino acid containing a pyrrolidine ring. Several temperatures were used to vary the conformer population of the nascent Pro in order to perform a comprehensive conformer analysis of the PECD with the help of CMS- $X\alpha$  PECD calculations allowing to refine the conformational landscape. The sign of the chiral asymmetry, similar to the one of alanine, strengthen the astrophysical scenario in link to the origin of homochirality, without any temperature constraints.

We studied also, the PECD of two aromatic amino-acids (tryptophan & tyrosine), which are important chromophores of proteins. We extended the scope of our PECD studies to larger amino-acids-based systems, such as dipeptides (c-Pro-Pro, Gly-Pro and Pro-Gly), up to much more complex systems like homochiral nanoparticles (Pro, Trp and Tyr), to test, phenomenologically, the limits of sensitivity of PECD with respect to molecular complexity. Finally, we present for the first time the study of a family of 3 molecules with axial chirality (binaphthyls derivatives), of which we studied in particular the influence of the dihedral angle on the PECD.