



HAL
open science

Relaxation post-collisionnelle de petits agrégats moléculaires protonés

Léo Lavy

► **To cite this version:**

Léo Lavy. Relaxation post-collisionnelle de petits agrégats moléculaires protonés. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10059 . tel-04095747

HAL Id: tel-04095747

<https://theses.hal.science/tel-04095747v1>

Submitted on 12 May 2023

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.



**THESE de DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° ED52
Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)**

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 13/10/2022, par :
Léo LAVY

**Relaxation post-collisionnelle de petits
agrégats moléculaires protonés**

Devant le jury composé de :

AUGIER, Corinne	Professeure des universités	Université Lyon1	Présidente du jury
BARBERET, Philippe	Professeur des universités	Université de Bordeaux	Rapporteur
TALBI, Dahbia	Directrice de Recherche CNRS	Université de Montpellier	Rapporteur
CALVO, Florent	Directeur de Recherche CNRS	Université Grenoble Alpes	Examineur
FARIZON, Michel	Professeur des universités	Université Lyon 1	Directeur de thèse

À mon grand-père Roland,

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Michel Farizon qui a été un directeur de thèse exemplaire, toujours disponible et aidant. Grâce à lui j'ai pu donner le meilleur de moi-même et j'ai appris énormément durant ces trois années. Je remercie chaleureusement Bernadette Farizon pour les mêmes raisons, ainsi que pour toute son aide et sa bienveillance. Je remercie ensuite Denis Comte sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi complète. Merci également à Paul Bertier pour tout son travail, son soutien, sa sympathie et ses nombreuses relectures. Je remercie chaleureusement Raphaël Fillol qui a grandement contribué au contenu présenté dans ce manuscrit. Merci à Rodolphe Della Negra, Peter Calabria, Roger Genre et Pascal Gauthier qui ont contribué au développement expérimental. Merci aussi aux nombreux stagiaires du groupe qui m'ont apporté énormément : Maxime, Quentin, Zakaria, Louis, Maxence, Christophe, Laura et Hector.

Merci aux membres du jury pour l'évaluation de mon travail et pour la relecture de mon manuscrit. Leurs remarques bienveillantes ont été d'une grande aide.

Merci au personnel du laboratoire de l'IP2I, particulièrement à Clément, Karim et Romain. Merci aussi à Jacques Marteau de m'avoir parrainé au sein du laboratoire et de m'avoir soutenu.

Merci à ma mère, Sandrine, pour les relectures précieuses de mon manuscrit. Pour finir, j'aimerais remercier les doctorants et doctorantes du laboratoire et particulièrement Jean-Baptiste, Lucrezia et Philippe pour ces belles années que nous avons passées ensemble. Je remercie spécialement Lucrezia pour son soutien et son aide.

Résumé

Les petits agrégats moléculaires protonés sont présents dans l'atmosphère terrestre et participent aux premières étapes de la formation des aérosols atmosphériques. L'utilisation combinée du Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires de Lyon et de plusieurs méthodes théoriques permet l'étude statistique des mécanismes de relaxation de ces petits agrégats suite à une excitation sur un temps court (fs) d'une des molécules de l'agrégat. En effet, ce dépôt d'énergie localisé dans une des molécules de l'agrégat place celui-ci dans une situation très éloignée de l'équilibre thermique et plusieurs mécanismes de relaxation sont observés.

La compétition entre l'évaporation d'une molécule, la fragmentation des molécules, et la réactivité est étudiée. Les résultats sont comparés pour différents agrégats moléculaires ; agrégats mixte pyridine-eau, agrégats de méthanol, et agrégats de glycine.

Dans le cas de la glycine, la formation de peptide est observée dans la source d'agrégats. La production dominante d'agrégats mixtes protonés formés de diglycine et de glycine est interprétée à partir des résultats des calculs d'affinité protonique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par ailleurs, la formation du dipeptide et l'allongement de la chaîne peptique ont été mis en évidence dans une réaction unimoléculaire. La mesure de la distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée par la réaction de polymérisation montre la présence de différents chemins de réaction pour lesquels le rôle du proton a été exploré par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les résultats obtenus avec la théorie de l'espace de phase sur les petits agrégats de méthanol montrent que les mesures des rapports de branchement et des distributions d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation contraignent la description théorique et soulignent l'importance du temps de transfert d'énergie entre les molécules. Enfin, les expériences réalisées à partir de collisions agrégat-atome à haute vitesse seront étendues avec l'utilisation de faisceaux de protons de 10 à 150 keV dont la mise en œuvre a été réalisée.

Abstract

Small protonated molecular clusters are present in the Earth's atmosphere and participate in the early stages of the formation of atmospheric aerosols. Combining experiments with the Molecular Cluster Irradiation Device of Lyon and several theoretical methods, we study the relaxation mechanisms of these small clusters following a short-time excitation (fs) of one of the molecules of the cluster. Indeed, this localized energy deposition in one of the molecules leaves the cluster in a state very far from the thermal equilibrium and several relaxation mechanisms are observed.

The competition between the evaporation of a molecule, the fragmentation of molecules, and intra-cluster reactivity is studied. The results are compared for different protonated molecular clusters; mixed pyridine-water clusters, methanol clusters, and glycine clusters.

In the case of glycine, peptide formation is observed in the cluster source. On one hand, the predominant abundance of proton mixed clusters consisting of diglycine and glycine is in agreement with the results of proton affinity calculations based on density functional theory. On the other hand, the formation of dipeptide and the elongation of the peptide chain was evidenced in a single unimolecular reaction. The measurement of the velocity distribution of the water molecule eliminated by the polymerization reaction shows the presence of different reaction paths for which the role of the proton has been explored with density functional theory.

The results obtained with the phase space theory for small protonated methanol clusters show that the measurements of the branching ratios and of the distributions of the kinetic energy released by the relaxation processes constrain the theoretical description. These results underline the importance of the energy transfer between molecules. Finally, experiments carried out from high-velocity cluster-atom collisions will be extended with the use of proton beams from 10 to 150 keV, the implementation of which has been carried out.

Introduction générale

Les petits agrégats moléculaires sont un creuset pour la réactivité entre les molécules présentes dans l'atmosphère. La formation dite secondaire des aérosols commence dans un petit agrégat de molécules, dont la dynamique présente des aspects quantiques et des aspects statistiques. La compétition entre les différentes manières de redistribuer l'énergie dans ces systèmes peut favoriser la croissance de ces petits agrégats de molécules et la réactivité entre les molécules de l'agrégat. Les différents agrégats étudiés sur DIAM (le Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires) depuis sa mise en œuvre correspondent à une sélection spécifique de molécules. Le choix des molécules introduites dans la source est guidé par plusieurs enjeux ; les aspects fondamentaux associés aux caractéristiques des molécules en termes de liaison ou de réactivité, mais aussi l'importance de ces systèmes moléculaires dans le contexte de problématiques sociétales, associées à l'environnement ou à l'origine du vivant.

En s'appuyant sur l'ensemble des résultats antérieurs obtenus avec les agrégats moléculaires protonés – agrégats d'eau, de méthanol, agrégats mixtes pyridine-eau, méthanol-eau – introduire la glycine dans la source présente plusieurs enjeux. La molécule en elle-même est plus complexe que le méthanol, tout en restant une molécule relativement simple, comparée au cycle de la structure de la pyridine. D'un autre point de vue, l'étude de la réaction de formation d'une chaîne peptidique à partir d'acides aminés en conditions abiotiques est d'importance. La présence d'un proton peut favoriser la formation de telles espèces d'agrégats protonés plutôt que d'autres. La possibilité d'étudier ces petits agrégats d'un point de vue théorique est offerte par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En étudiant la structure et les grandeurs énergétiques associées pour l'état fondamental de ces agrégats protonés et des agrégats neutres correspondants, il est possible de calculer et de comparer leurs affinités protoniques.

DIAM permet d'étudier la relaxation post-collisionnelle de petits agrégats moléculaires protonés sélectionnés en masse et en énergie. Une collision unique à haute vitesse permet d'observer de manière quantitative les conséquences de la redistribution de l'énergie dans les petits agrégats et plusieurs canaux de dissociation sont observés. La méthode COINTOF-VMI permet la mesure des rapports de branchement entre différents canaux de dissociation et la mesure de la distribution de vitesse du fragment neutre produit dans un canal de dissociation donné. Les résultats expérimentaux sur l'évaporation d'une molécule de l'agrégat peuvent être comparés aux résultats de dynamique moléculaire statistique. La compétition entre plusieurs

canaux de relaxation peut être étudiée à partir de simulations de type Monte-Carlo, s'appuyant notamment sur les résultats de la théorie de l'espace de phase. Les résultats expérimentaux, obtenus avec le dimère de méthanol protoné, mettent en évidence l'évaporation d'une molécule et la formation d'une molécule de diméthyléther via l'élimination d'une molécule d'eau. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet l'étude des réactifs et produits de la réaction, ainsi que la recherche d'éventuels états de transition dans les chemins de réaction. Le modèle statistique s'appuyant sur les résultats de la théorie de l'espace de phase peut être mis en œuvre pour relier quantitativement les résultats expérimentaux à ceux obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'observation de la réaction d'élimination de l'eau dans le dimère de méthanol protoné a conduit à étudier la relaxation post-collisionnelle dans les agrégats de glycine purs $H^+(Gly)_2$ et les agrégats de glycine mixtes $H^+Gly_2(Gly)$. La comparaison des résultats avec ceux obtenus avec le méthanol conduit à étudier les différents mécanismes pour les réactions unimoléculaires observées : la formation du dipeptide de glycine dans le dimère de glycine protoné et l'allongement de la chaîne peptidique dans le dimère mixte protoné de dipeptide et glycine.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré au contexte scientifique ainsi qu'aux méthodes expérimentales et théoriques utilisées. Le deuxième présente les résultats obtenus dans les expériences menées sur DIAM et l'articulation des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques, obtenus avec différentes méthodes. Le troisième décrit la mise en œuvre d'un dispositif produisant des faisceaux de protons d'énergie cinétique incidente ajustable dans la gamme 10 à 150 keV qui, intégré à DIAM, permet d'ouvrir le potentiel d'expériences originales du dispositif.

1.1. Les différents agrégats produits dans la source de DIAM	59
1.2. Les agrégats mixtes glycine et dipeptide de glycine	62
1.3. Affinités protoniques des petits agrégats moléculaires protonés	65
2. Collision unique et redistribution de l'énergie interne	79
2.1. Les enjeux d'une collision unique à haute vitesse	79
2.2. Influence d'une impureté hydrophobe dans les agrégats d'eau protonés	81
2.3. Réactivité versus évaporation dans le dimère de méthanol	86
2.4. Formation de chaîne peptidique par réaction unimoléculaire dans un dimère protoné	99
Conclusion	112
Annexes du Chapitre II	119
Bibliographie du Chapitre II	125
<i>Chapitre III</i> Développement expérimental d'une source de protons.....	133
1. Les protons dans le dispositif DIAM	135
1.1. Objectifs scientifiques	135
1.2. Développement de la source de protons sur DIAM	138
2. Réalisation technique	141
2.1. Les différents éléments sur la plateforme « protons »	141
2.2. Contrôle/commande	145
2.3. Calibration des appareils	149
3. Simulations et mesures	151
3.1. Extraction du faisceau de la source ECR	151
3.2. Simulation de la voie protons	153
3.3. Mesures sur un faisceau de H_2^+	157
3.4. Caractérisation du faisceau	161
Conclusion	171
Annexes du Chapitre III	172

Bibliographie du Chapitre III.....	174
Conclusion générale.....	177
Table des figures	181
Table des tableaux.....	191
Table des annexes	192

Chapitre I

Petits agrégats moléculaires : de l'atmosphère terrestre au laboratoire

Dans une problématique de réchauffement de notre atmosphère, l'impact des émissions de polluants sur la formation d'aérosols est difficile à quantifier. Pourtant, les aérosols jouent un rôle majeur dans le changement climatique et la formation des nuages dans l'atmosphère. Les expériences de physique fondamentale sur les agrégats moléculaires permettent d'étudier les premières étapes de la formation des aérosols dans l'atmosphère. En effet, l'expérience DIAM constitue une fenêtre d'observation de la redistribution de l'énergie dans un système moléculaire suite à un dépôt bref d'énergie et participe à la compréhension des interactions entre les molécules présentes dans l'atmosphère.

1. Enjeux des petits agrégats moléculaires dans l'atmosphère terrestre

1.1. Les aérosols et le changement climatique

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse entourant la partie solide de la planète. Composée principalement d'azote (78,08 %) et d'oxygène (20,95 %), l'air sec contient 0,93 % d'argon, 0,039 % de dioxyde de carbone et des traces d'autres gaz. Il n'y a pas de frontière définie entre l'atmosphère et l'espace, la densité de gaz diminuant peu à peu. 99 % de la masse de l'atmosphère se situe en dessous de 31 km d'altitude. Au-delà de 1 000 km d'altitude, la densité n'est plus distinguable de celle provenant des vents solaires. L'eau, dont la concentration est très variable dans le temps et dans l'espace, est le seul élément de l'atmosphère terrestre susceptible de changer rapidement de phase (solide, liquide, gaz).

L'atmosphère terrestre est un système complexe, pouvant présenter des instabilités gigantesques à l'échelle humaine. Comprendre et modéliser la dynamique de l'atmosphère pour prévoir ses évolutions, c'est affronter un problème dynamique multi-échelle. En effet, l'échelle des molécules qui composent l'atmosphère reste incontournable car l'interaction entre le rayonnement et l'atmosphère intervient à l'échelle moléculaire, par interaction avec les électrons qui sont localisés dans les molécules.

Pour quantifier et comparer les facteurs externes de changement du bilan énergétique de la Terre, on utilise le forçage radiatif, *i.e.*, le changement du flux d'énergie (W.m^{-2}) capté par l'atmosphère terrestre. Ce changement de flux d'énergie peut avoir pour cause des facteurs naturels ou des facteurs anthropiques. Un forçage radiatif positif signifie que la Terre reçoit plus d'énergie en provenance du soleil qu'elle n'en rayonne dans l'espace. Ce gain net d'énergie provoquera un réchauffement climatique. À l'inverse, un forçage radiatif négatif signifie que la Terre perd plus d'énergie vers l'espace qu'elle n'en reçoit du soleil, ce qui produit un refroidissement. Un forçage radiatif nul correspondrait à une planète en équilibre radiatif avec le soleil et le reste de l'Univers. Le forçage radiatif sur Terre est évalué au sommet de la stratosphère et il est souvent présenté comme une moyenne sur la surface totale du globe.

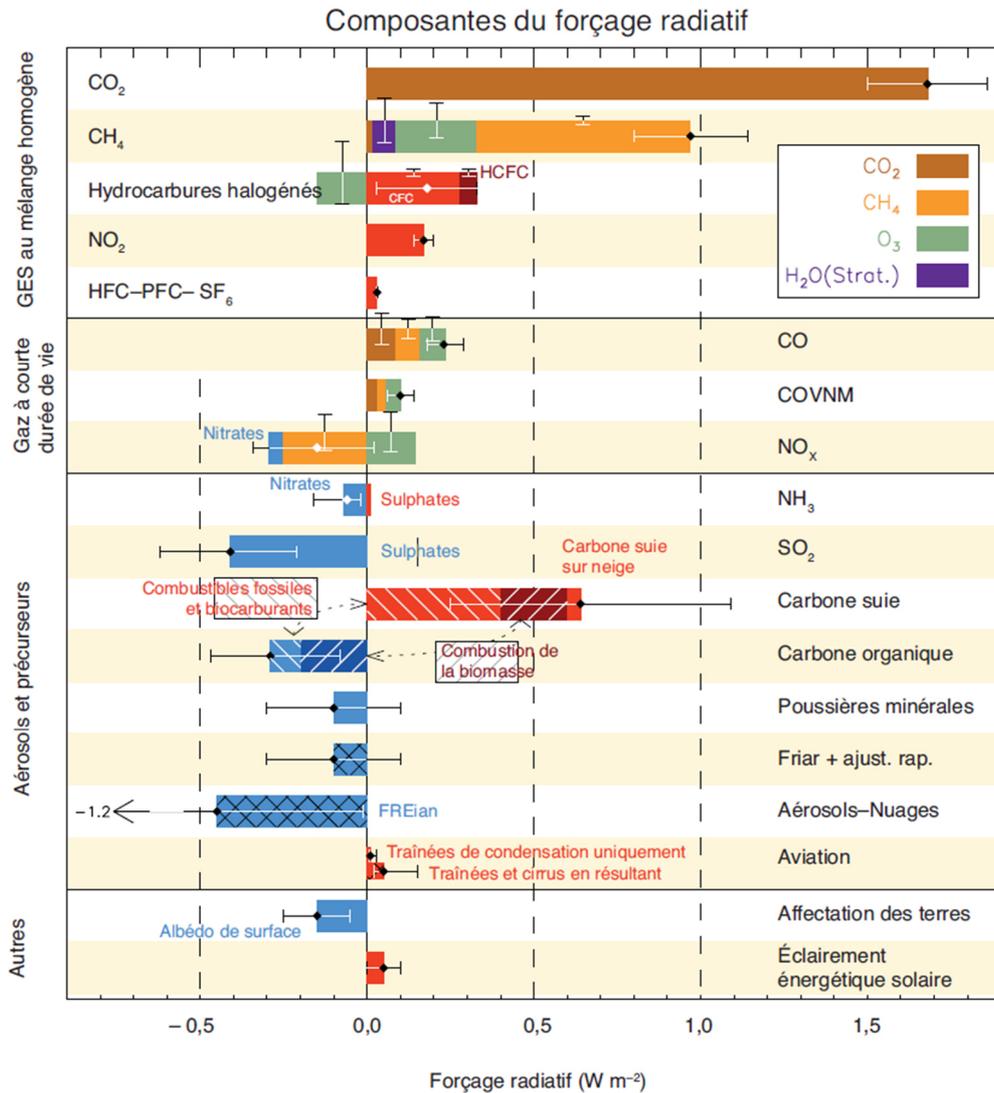


Figure I.1 : « Forçage radiatif (FR) du changement climatique pendant l'ère industrielle en fonction des composantes émises entre 1750 et 2011. Les barres horizontales indiquent l'incertitude globale, tandis que les barres verticales concernent les composantes individuelles (leur longueur est proportionnelle à l'incertitude relative, la longueur totale étant égale à la largeur de la barre pour une incertitude de $\pm 50\%$). Les meilleures estimations des composantes totales comme individuelles (de gauche à droite) de la réponse sont données dans la colonne de droite. Les valeurs correspondent aux FR sauf dans le cas du forçage radiatif effectif (FRE) dû aux interactions aérosols–nuages (FREian) et de l'ajustement rapide associé au FR dû à l'interaction aérosols-rayonnement (FRiar ajust. rap.). Il convient de noter que le FR total dû à l'interaction aérosols-rayonnement ($-0,35 \text{ W m}^{-2}$) est légèrement différent de la somme des FR des composantes individuelles ($-0,33 \text{ W m}^{-2}$). Les aérosols organiques secondaires ne sont pas inclus, car leur formation dépend de divers facteurs qui n'ont pas été suffisamment quantifiés à ce jour. Le FRE des traînées de condensation comprend les cirrus qu'elles produisent. La combinaison du FREian $-0,45 [-1,2 \text{ à } 0,0] \text{ W m}^{-2}$ et de l'ajustement rapide de l'iar $-0,1 [-0,3 \text{ à } +0,1] \text{ W m}^{-2}$ produit une composante intégrée d'ajustement due aux aérosols de $-0,55 [-1,33 \text{ à } -0,06] \text{ W m}^{-2}$. CFC = chlorofluorocarbones, HCFC = hydrochlorofluorocarbones, HFC = hydrofluorocarbones, PFC = hydrocarbures perfluorés, COVNM = composés organiques volatils non méthaniques. ». Figure et légende reproduites de la page 698 du chapitre 8 du rapport du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du Climat (GIEC) de 2013 [1].

D'un autre côté, le forçage radiatif moyenné sur une année entière rend compte des changements de l'atmosphère à l'échelle de plusieurs années et permet d'étudier le climat de la planète. La concentration de substances moléculaires vaporisées dans l'atmosphère a été en constante évolution depuis le début de la révolution industrielle [2] et ces substances ont des effets sur le forçage radiatif. La Figure I.1 extraite du rapport du GIEC [1] présente les différentes composantes du forçage radiatif pour le changement climatique de l'ère industrielle. Au-delà de la difficulté réelle pour dégager des grandeurs quantitatives et complètes, comme détaillée par la légende, ce travail distingue plusieurs contributions. Les facteurs du forçage radiatif sont l'insolation, l'albédo de surface, les concentrations atmosphériques de gaz radiatifs actifs – communément appelés gaz à effet de serre – et les concentrations d'aérosols. Au centre de la figure, les aérosols prennent une place significative dont on relèvera une certaine ambivalence. Ils peuvent en effet provoquer un forçage positif ou un forçage négatif.

Les aérosols sont des particules en suspension dans l'atmosphère dont le diamètre est compris entre 1 nm et 10 μm (en zone continentale non-urbaine). Leur composition chimique est très variable et dépend notamment de leur emplacement géographique. Les aérosols modifient le bilan radiatif de la Terre par leur interaction avec le rayonnement électromagnétique. Cependant, les propriétés des aérosols changent radicalement en fonction de leur composition. Les sulfates, par exemple, augmentent le pouvoir réfléchissant de l'atmosphère tandis que les particules de suies absorbent la lumière.

Les aérosols interviennent aussi en tant que noyaux de condensations (CCN – *Cloud Condensation Nucleus*). Leur présence dans l'atmosphère modifie les propriétés des nuages : leur albédo, leur durée de vie, la fréquence des pluies et leur température [3–9]. Aujourd'hui, les modèles climatiques s'affinent et le rôle des aérosols sur les nuages convectifs est une des nouvelles pistes de forçage qui propose un mécanisme de transport vertical de la chaleur important dans la circulation atmosphérique [10, 6]. Le transport vertical de chaleur est un processus météorologique clé, responsable de la plupart des événements extrêmes dans l'atmosphère comme les orages, la grêle, les pluies intenses. La Figure I.2 compare l'évolution d'un nuage convectif dans une atmosphère pure (en haut) et dans une atmosphère brumeuse à cause d'une trop forte quantité d'aérosols (en bas). Dans l'atmosphère pure, les gouttelettes de nuages sont grosses et s'agrègent rapidement en gouttes de pluie. Dans l'atmosphère brumeuse, les gouttelettes sont plus nombreuses et plus petites et elles ne s'agrègent pas immédiatement en gouttes de pluie. Par conséquent, le nuage grandit verticalement au-delà de l'isotherme 0 °C. Les gouttelettes qui s'agrègent au-delà de 0 °C peuvent former des glaçons car la température

est négative, ce qui relâche une importante chaleur latente. Quand les glaçons retombent et fondent, ils réabsorbent de la chaleur. Cela implique qu'il y a plus de transport de chaleur vers le haut du nuage, donc plus d'instabilités et donc des pluies plus violentes.

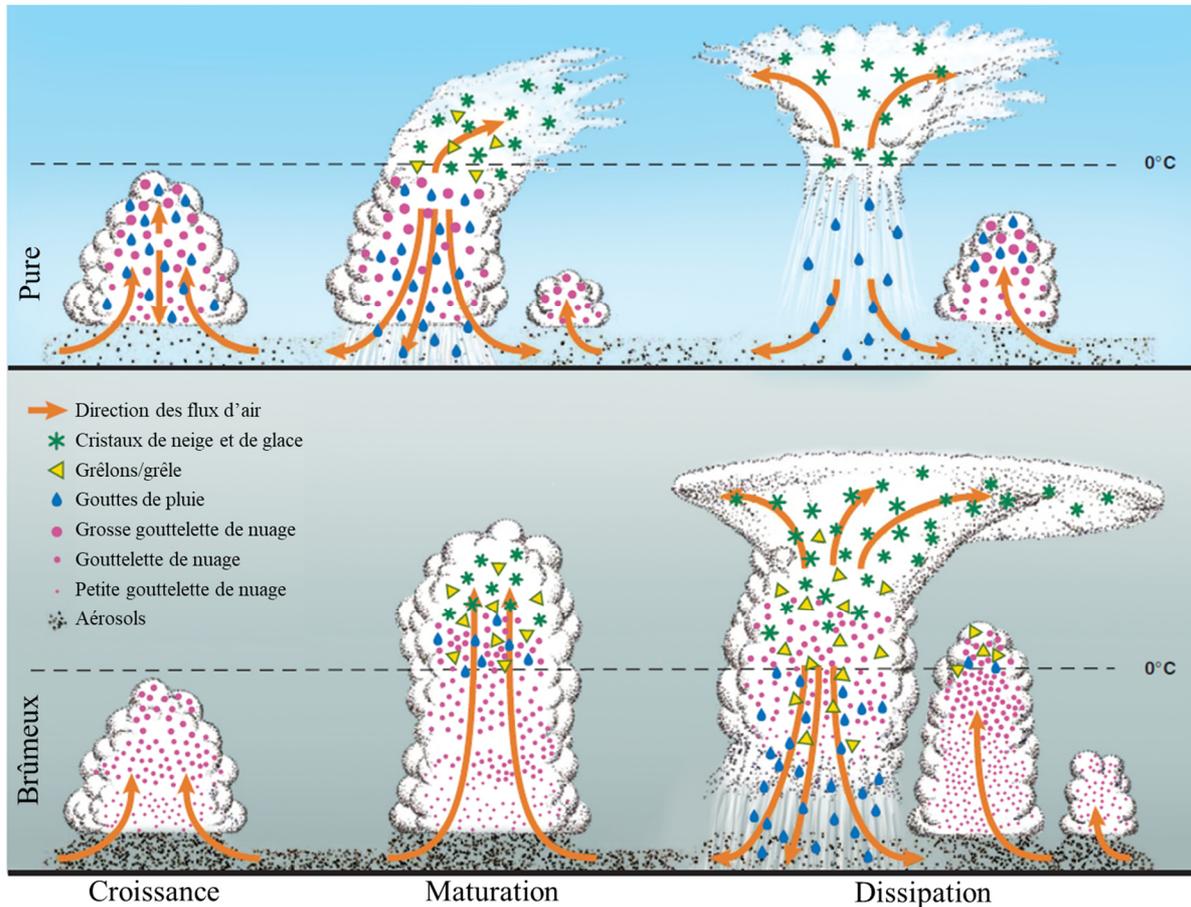


Figure 1.2 : Evolution d'un nuage de pluie dans une atmosphère contenant peu d'aérosols (en haut) et dans une atmosphère contenant une quantité plus importante d'aérosols (en bas). Figure reproduite de Rosenfeld et al. (2008) « Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? » [10].

Aujourd'hui, l'effet des aérosols associé à leur interaction avec les radiations et leur contribution à la dynamique des nuages représente, d'après le rapport du GIEC [11], la plus grande source d'incertitude dans la prédiction du forçage radiatif d'origine anthropique.

Comprendre et modéliser la formation des aérosols est ainsi un enjeu pour la prédiction du changement climatique. Mais d'autres enjeux existent ; les aérosols peuvent avoir des effets locaux importants comme les smogs en zone urbaine où, en dégradant la qualité de l'air, ils sont responsables de problèmes de santé.

1.2. La formation des aérosols atmosphériques

Les aérosols peuvent être émis directement dans l'atmosphère par la pollution atmosphérique, les éruptions volcaniques, les embruns marins, les feux de forêt ou les poussières désertiques. Mais, une partie importante des aérosols est le résultat de la nucléation homogène du gaz dans l'atmosphère qui peut être influencée par les émissions de polluants [12]. Le modèle théorique *GLMAP* (*Global Model of Aerosol Processes*) [13], indique que près de la moitié des noyaux de nucléation provient de la nucléation homogène. Ce processus est appelé formation de nouvelles particules (NPF – *New Particle Formation*).

Il existe des techniques permettant de mesurer la concentration d'aérosols, leur distribution de taille et leur composition chimique. La formation de nouvelles particules a pu être directement observée dans l'atmosphère. La Figure I.3 montre des mesures de la concentration des aérosols réalisées par la station SMEAR II en Finlande, au niveau du sol sur trois jours consécutifs.

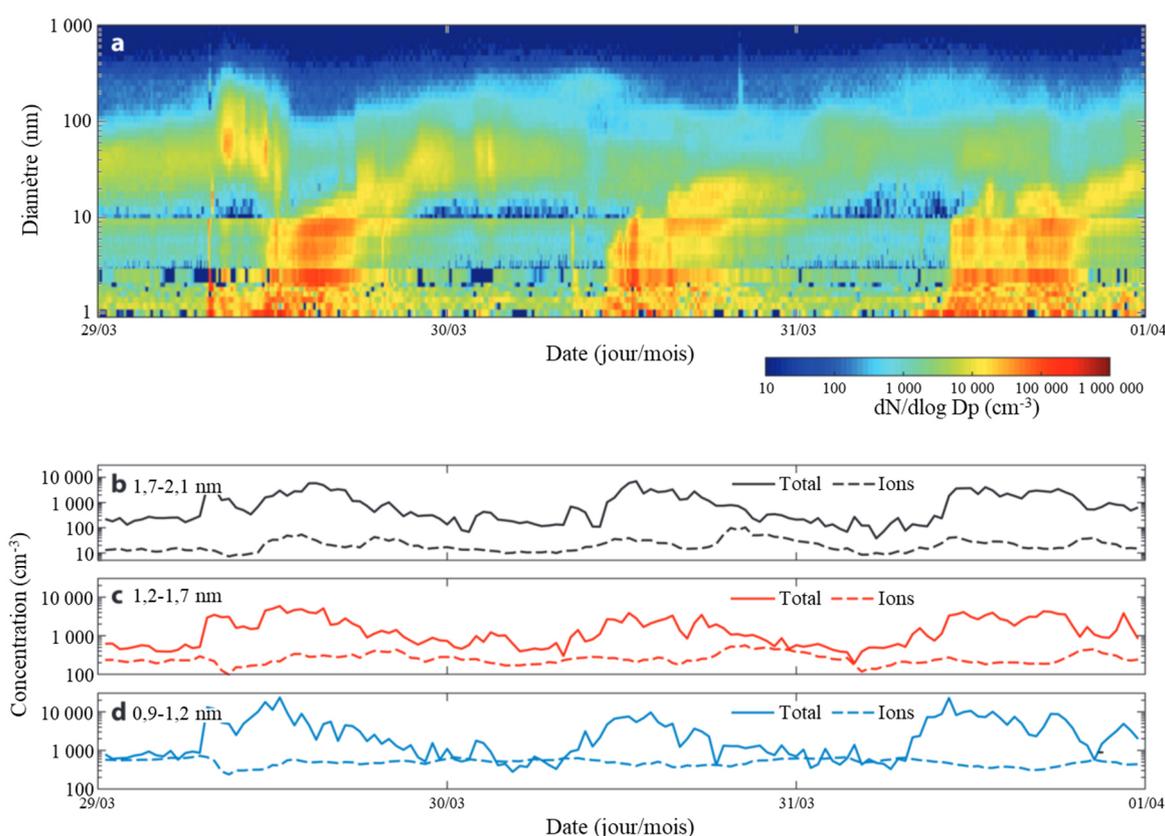


Figure I.3 : Mesure de la taille des particules dans l'atmosphère à la station SMEAR II en Finlande, au niveau du sol. Diamètre en fonction du temps (a), variation de la concentration pour la gamme de taille 1,7-2,1 nm (b), 1,2-1,7 nm (c) et 0,9-1,2 nm (d). Figure reproduite de Kulmala et al. (2014) « *Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation* » [14].

La partie (a) montre un histogramme 2D de la concentration des aérosols en fonction de leur taille et de la période de la journée. La série temporelle de la concentration des particules de très petite taille (trait plein) et, parmi elles, des ions (trait pointillé) est montrée pour différentes gammes de tailles : de 1,7 à 2,1 nm (b), de 1,2 à 1,7 nm (c) et de 0,9 à 1,2 nm (d). La taille des aérosols se situe entre 1 nm et 1 μm et couvre donc ces trois échelles de tailles. On observe une forte concentration d'aérosols nanométriques. Sur les trois jours de mesures, on observe en fin de matinée que la quantité de particules de faible diamètre augmente et que la concentration des ions diminue au même moment. Ceci est suivi, en début d'après-midi, par l'augmentation de la concentration des particules de taille plus grosse, allant jusqu'à la centaine de nanomètres. Ce graphique montre une corrélation entre la formation des particules de différentes tailles et que le processus de croissance est corrélé à une diminution de la concentration en ion. Le rôle des ions sur les particules les plus fines est ainsi un enjeu pour comprendre la formation des aérosols.

La formation des aérosols est présentée de manière schématique sur la Figure I.4. Une première phase de nucléation est nécessaire pour atteindre une taille critique au-delà de laquelle la croissance intervient. Ainsi, l'étape de nucléation est associée à la formation de petits agrégats. Lorsqu'une taille suffisante est atteinte, intervient la croissance par condensation de nouvelles molécules d'une manière analogue à ce qui est observé sur une surface.

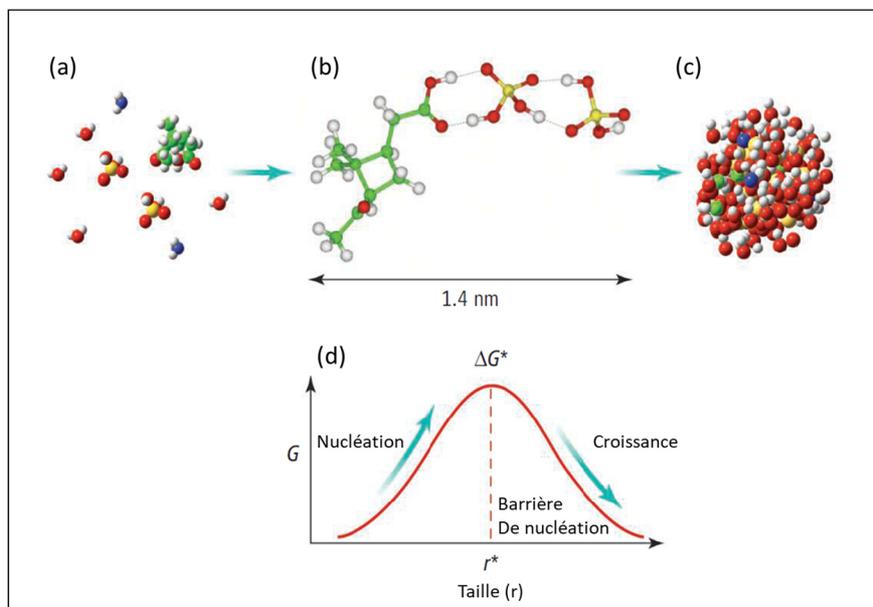


Figure I.4 : (a)-(c) : Schéma des étapes microscopiques d'un scénario d'agrégation dans l'atmosphère à partir d'acide sulfurique et de composés organiques. (d) : Enthalpie de la nouvelle particule en fonction de sa taille. Figure reproduite de Zhang (2010) « Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation » [15].

L'augmentation de la taille de la particule a pour effet d'augmenter le nombre de degrés de liberté dans le système, ce qui ouvre la possibilité d'absorber plus efficacement l'énergie cinétique d'une molécule qui se condense. Après le dépôt d'énergie, cette dernière est redistribuée dans les degrés de liberté internes et l'agrégat peut se relaxer via un processus d'évaporation ou de réaction chimique. Il y a donc un enjeu à connaître la compétition entre les voies de relaxation de l'agrégat suite à un dépôt d'énergie pour mieux comprendre la phase de nucléation car dans cette phase, les agrégats doivent grandir plus vite qu'ils ne s'évaporent. Il faut noter que la composition du noyau de condensation « critique » a été recherchée à partir de différentes associations des molécules observées dans la composition des aérosols.

Les études montrent que la formation de nouvelles particules est fortement liée à la présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) et notamment à son action combinée avec les molécules d'eau et d'autres molécules comme l'ammoniac ou les composés organiques présents dans l'atmosphère [5, 16–21]. Mais, les connaissances actuelles ne permettent pas d'expliquer quantitativement le taux de nucléation observé dans l'atmosphère [16, 22, 23]. Plus récemment, les agrégats d'eau ont été proposés comme creusets pour les étapes initiales de la formation des aérosols [24]. En effet, la formation des agrégats d'eau est favorisée par la présence de certains polluants (comme la pyridine) qui, sans être des constituants des aérosols, ont vu leur concentration augmenter de manière très importante avec l'ère industrielle. L'expérience CLOUD du CERN explore également l'influence des rayons cosmiques sur la nucléation [16]. Les particules cosmiques déposent de l'énergie localement dans les molécules et sont à l'origine de la présence d'ions dans l'atmosphère. Ces ions sont omniprésents dans l'atmosphère et, d'une manière générale, les calculs de chimie quantique montrent que ces ions moléculaires favorisent d'un point de vue énergétique la formation de petits agrégats [25–27]. Plusieurs études reportent des observations de nucléation induite par les ions [28–30].

1.3. Les agrégats protonés et l'importance de l'eau

L'atmosphère présente une grande variété d'atomes et de molécules. La présence des ions montre que l'atmosphère est constamment irradiée, les sources de ces irradiations allant des rayons X solaire à haute altitude, jusqu'au rayonnement cosmique au niveau du sol, en passant par les protons solaires aux alentours de 50 km d'altitude. La Figure I.5 montre la composition typique de l'atmosphère dans ses différentes couches en fonction de l'altitude. Les

concentrations des ions positifs (a), des ions négatifs (b) et des espèces neutres (c) ainsi que la température (d) y sont reportées.

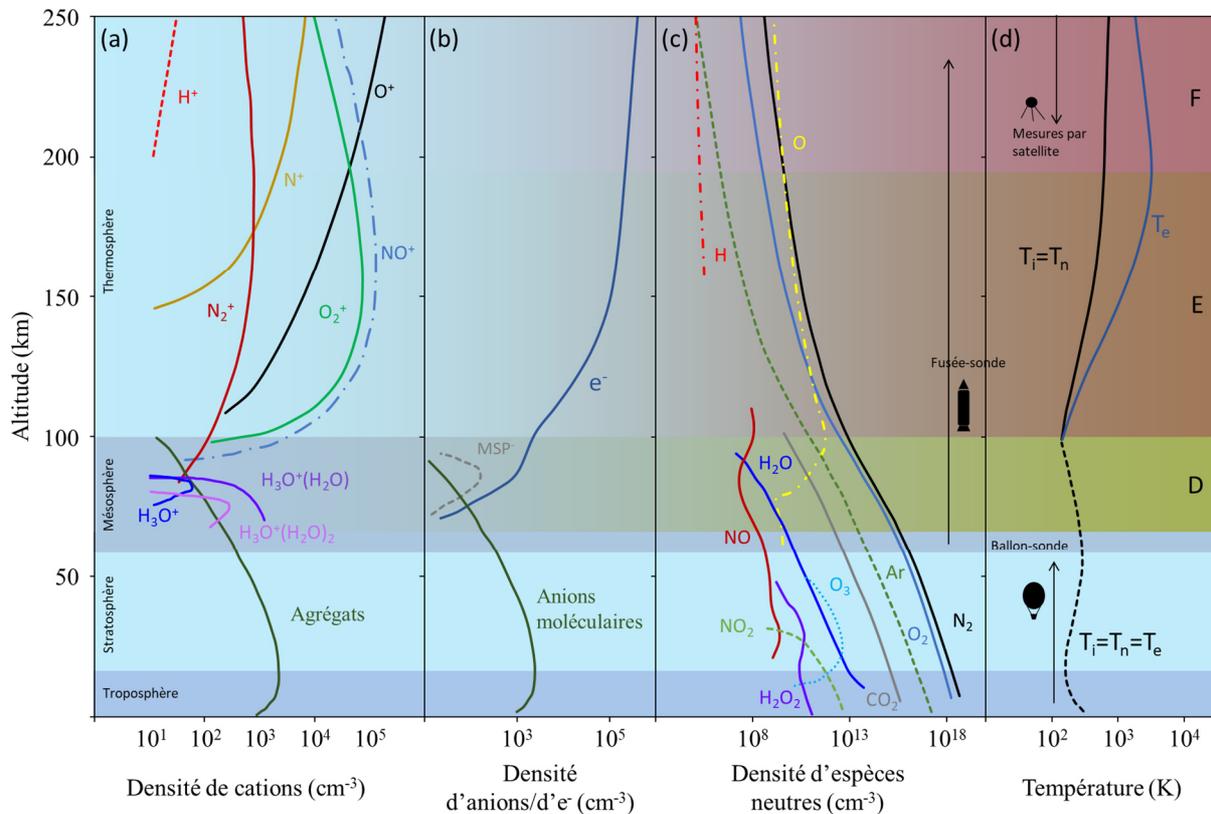


Figure I.5 : Concentration dans l'atmosphère des ions positifs (a), des espèces négatives (b) et des espèces neutres (c) en fonction de l'altitude et température d'équilibre des ions, des espèces neutres et des électrons en fonction de l'altitude (d). Les régions de l'atmosphère sont coloriées et nommées sur la gauche et superposées aux couches de l'ionosphère D, E et F, indiquées à droite. Ces données montrent des valeurs typiques pendant le jour et à une latitude moyenne. MSP (Meteoritic Smoke Particle) fait référence aux particules météoritiques. Figure reproduite de Shuman et al. (2015) « Ambient and Modified Atmospheric Ion Chemistry: From Top to Bottom » [31] avec l'ajout des données des agrégats d'eau protonés [32] et des espèces neutres [33].

Au-dessus de 100 km d'altitude, dans la thermosphère, la densité de l'air est très faible, le spectre des ions positifs est relativement simple, dû essentiellement à la photoionisation de l'azote et de l'oxygène (NO⁺, O⁺, O₂⁺, N₂⁺, etc.). On remarque que les espèces négatives sont principalement des électrons. Entre 60 et 100 km, dans la mésosphère, la concentration en vapeur d'eau devient importante (de l'ordre de 10⁸ cm⁻³) et des quantités importantes d'agrégats d'eau protonés H₂O⁺(H₂O)_n sont mesurées (10³ cm⁻³). En dessous de 60 km d'altitude se trouvent la stratosphère et la troposphère. Comme on peut le voir sur le profil de concentration des espèces neutres (Figure I.5 (c)), la densité de l'atmosphère augmente fortement près du sol

et la diversité des molécules est très grande. Les ions positifs sont principalement des agrégats moléculaires.

La formation de nouvelles particules est observée dans la troposphère et jusqu'à la basse stratosphère. Dans ces zones, les ions positifs sont majoritairement des agrégats contenant des molécules d'eau. L'influence des agrégats d'eau protonés a été questionnée [28, 34] et il a été récemment suggéré qu'ils pourraient faciliter le processus de nucléation [24].

1.4. Les ions positifs dans l'atmosphère

La troposphère contient en permanence une grande diversité de composés moléculaires et leur analyse représente un défi. Des efforts importants ont été effectués pour fabriquer des instruments de mesure adaptés [12].

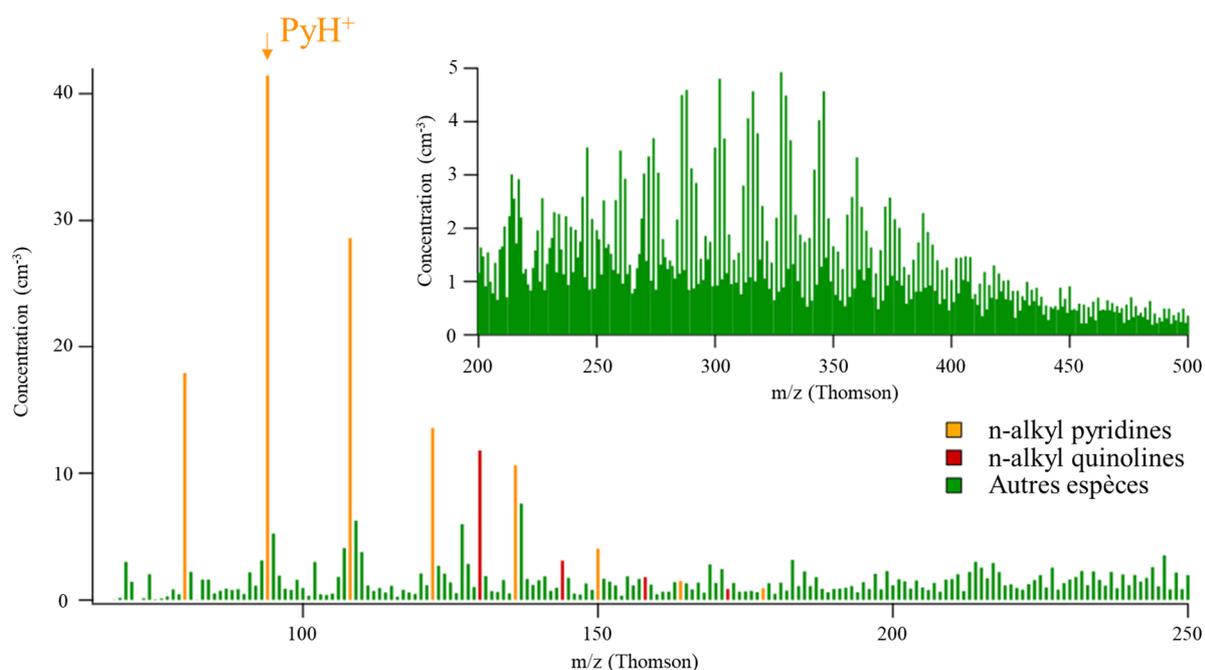


Figure I.6 Mesure par spectrométrie de masse de la composition de l'atmosphère en ion positif pendant le jour, au-dessus de la forêt boréale de Hyytiälä (Finlande). Figure reproduite de Ehn et al. (2010) « Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest » [35].

La Figure I.6 montre un spectre de masse des espèces positives détectées au niveau du sol, au-dessus de la forêt boréale de Hyytiälä (Finlande), réalisé à la station SMEAR II en utilisant un spectromètre de masse à temps de vol (APi-TOF). Des poly-alkyls de pyridine sont

observés, en jaune, mais le spectre présente une grande complexité ; la majeure partie du spectre d'ions positifs reste sans identification (en vert).

Ce spectre de masse montre que la pyridine protonée est l'ion troposphérique le plus abondant. Par ailleurs, on peut remarquer qu'il est difficile d'analyser les ions positifs dans la troposphère car la diversité des espèces chimiques est très grande. Cela contraste avec le spectre des ions négatifs qui montre sans ambiguïté la présence de dimères et de tétramères [35]. Les artefacts existant sur les détecteurs, liés par exemple à la stabilité des agrégats dans le système de détection, peuvent rendre impossible la détection de certains ions protonés. Les mesures en laboratoire sont nécessaires pour compléter ces observations et étudier les mécanismes qui sont à l'origine de l'abondance des systèmes moléculaires observés.

2. L'étude des agrégats moléculaires en laboratoire

2.1. Formation, excitation et dissociation d'agrégats moléculaires

Les expériences en laboratoire permettent de comprendre les propriétés des agrégats à l'échelle moléculaire. Dans des situations expérimentales de collision, le dépôt d'énergie lors de la collision permet d'obtenir des informations sur la relaxation du système en mesurant la dynamique de la réaction et les barrières d'énergies associées. Ce dépôt d'énergie simule également les situations rencontrées dans l'atmosphère et dans l'environnement astrophysique.

Les agrégats se définissent par l'assemblage d'atomes ou de molécules. Suivant le type d'atomes ou de molécules, interviennent différents types de liaisons, liaison métallique pour les agrégats de sodium par exemple, liaison de type Van der Waals pour les agrégats d'atomes de gaz rare ou de molécules ou encore liaison hydrogène pour les agrégats d'eau notamment. Dans les agrégats moléculaires, deux types de liaisons interviennent : les liaisons covalentes entre les atomes d'une molécule et les liaisons entre les molécules. À ces dernières est associée une énergie de liaison beaucoup plus faible que celle associée à une liaison intramoléculaire. Les agrégats en laboratoire sont formés à partir de techniques de jet permettent à la fois d'obtenir des concentrations d'agrégats importantes et de refroidir les systèmes. Les sources à expansion supersonique permettent la production de molécules de très faible énergie interne et par conséquent, dans ces sources, la formation d'agrégats très faiblement liés est observée. De telles sources permettent de produire les agrégats moléculaires. Après une détente adiabatique, les

agrégats sont en général ionisés par impact d'électrons (*EI – Electron ionization*) ou par laser. D'autres techniques comme l'*electrospray (ESI – Electrospray ionization)* permettent d'obtenir des agrégats en phase gazeuse à partir d'une solution. Les agrégats chargés ont l'avantage de pouvoir être manipulés avec des champs électrostatiques dans un spectromètre et de pouvoir être analysés par spectrométrie de masse. Ils ont ainsi fait l'objet d'un grand nombre d'études [36–39] avec notamment l'étude de l'évaporation séquentielle analysée par les modèles statistiques de Klots [40].

Parmi les agrégats qui ont été étudiés, les agrégats d'hydrogène H_n^+ présentent une relative simplicité car ils contiennent n protons et $n-1$ électrons. L'étude de ces agrégats a permis l'observation, au-delà de l'évaporation séquentielle de molécules d'hydrogène, de la multifragmentation d'agrégats dans une collision unique à très haute vitesse (vitesse de Bohr) agrégat-atome [41]. La formation de plusieurs ions H_3^+ ne préexistant pas dans l'agrégat parent a été aussi observée [42]. Effectuer un dépôt d'énergie dans les systèmes s'est avéré très fertile pour étudier de nombreuses propriétés des agrégats. En spectrométrie de masse, le dépôt d'énergie est utilisé pour dissocier les systèmes et mesurer leur composition par la détection des fragments [43]. Le dépôt d'énergie peut être produit par une seule collision avec un atome (*CID – Collision Induced Dissociation*) ou par de multiples collisions dans un gaz cible (*multiple collision CID*) ou encore par interaction avec une surface (*SID – Surface Induced Dissociation*). Les collisions multiples à basse vitesse permettent au système de relaxer entre deux dépôts d'énergie avant d'atteindre les quantités d'énergie interne permettant la dissociation. En revanche, une collision unique à haute vitesse permet un dépôt d'énergie localisé sur un des constituants de l'agrégat et place le système dans une situation manifestement hors équilibre. L'excitation par laser est un autre moyen de déposer de l'énergie. Cette technique permet de faire une excitation particulière du système. Utilisée en spectrométrie, cette technique diffère de la *CID*, cette dernière pouvant déposer une large gamme d'énergie interne. En effet, le dépôt d'énergie en *CID* dépend de la nature et de la vitesse des projectiles et des cibles et il varie entre chaque collision. L'interaction entre la cible et l'agrégat lors d'une collision est brève (de l'ordre de la femtoseconde) relativement à la dynamique des noyaux, ce qui produit une excitation électronique d'une des molécules. La relaxation de l'électron est également rapide et l'énergie est transmise aux noyaux, sous forme d'excitation vibrationnelle. L'excitation vibrationnelle peut ensuite se redistribuer dans l'ensemble de l'agrégat et traduit la relaxation du système. Cette relaxation se traduit par la rupture d'une ou plusieurs liaisons ou bien la formation d'une ou plusieurs liaisons. La compétition entre les différents canaux de relaxation et l'énergie cinétique libérée lors d'une

relaxation sont des phénomènes statistiques qui émergent du processus de redistribution de l'énergie. L'énergie cinétique totale libérée (*KER* – *Kinetic Energy Release*) présente un caractère statistique, compte tenu de la complexité de la dynamique de ces systèmes, et la distribution de *KER* est contrainte par cette dynamique. Pour la dissociation d'un ion parent en deux fragments, les expériences de type *MIKES* (*Mass analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry*) permettent la mesure de la distribution du *KER* total via la mesure de l'énergie des fragments chargés [44]. La technique COINTOF développée sur DIAM permet la mesure de la distribution de *KER* total via la mesure de la distribution de vitesse du fragment neutre.

2.2. Le Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires de Lyon

2.2.1. La méthode de mesure

Le Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires de Lyon (DIAM) situé à l'IP2I a permis la réalisation des expériences à l'origine de ce travail. DIAM permet d'étudier la relaxation post-collisionnelle d'agrégats moléculaires protonés qui sont sélectionnés en masse. Le système de détection COINTOF-VMI combine la spectrométrie de masse par temps de vol et une technique d'imagerie du vecteur vitesse [45, 46] afin de détecter de manière corrélée les fragments résultants de la dissociation de l'agrégat après une collision unique et de mesurer la vitesse de la molécule neutre lors de la fragmentation.

La Figure I.7 montre une vue schématique de DIAM. Les agrégats de toutes les tailles, obtenus par une détente supersonique de gaz sous vide, sont ionisés par impacts d'électrons dans la source. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel de 8 kV entre la source et le reste de la ligne de faisceau. Celle-ci est constituée d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique, constituant un spectromètre de masse à double focalisation, et permet la production de faisceaux d'agrégats moléculaires sélectionnés en masse et en énergie. Le faisceau, sélectionné en masse, est dirigé dans une chambre de collision où un jet effusif d'argon produit une pression résiduelle adaptée pour assurer un régime de collision unique entre les atomes et les agrégats.

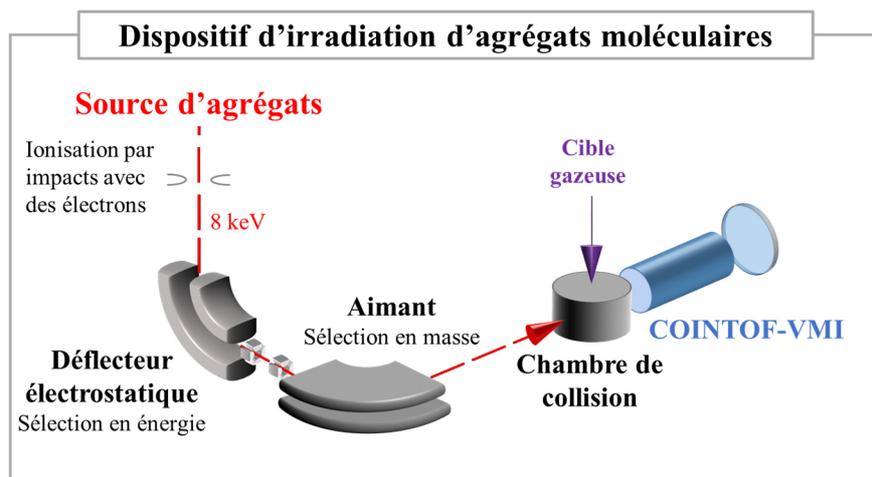


Figure I.7 : Vue schématique du Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (DIAM).

Le dépôt d'énergie lors de la collision s'effectue sur un temps court (quelques femtosecondes [47–52]) par rapport à la dynamique des noyaux. La collision provoque une excitation électronique dans une des molécules de l'agrégat, excitation qui se convertit en excitation vibrationnelle. La relaxation post-collisionnelle de l'agrégat peut se traduire par sa fragmentation, en deux ou plusieurs fragments. Tous les fragments poursuivent leur vol jusqu'à l'analyseur. La distance (25 mm) entre le lieu de la collision et l'entrée dans l'analyseur correspond à une durée de typiquement 200 ns pendant laquelle a lieu la relaxation post-collisionnelle. Cette durée appelée « fenêtre de relaxation » dépend de la vitesse de l'agrégat parent, elle est donc fixée dans une expérience donnée. Les énergies déposées lors de la collision sont dans la gamme 0 à 12 eV et sont inférieures à 4 eV dans 80 % des cas [43, 53]. L'énergie permettant l'évaporation d'une molécule est de l'ordre de l'eV, ainsi, après la collision, la relaxation peut se traduire par l'évaporation d'une ou de plusieurs molécules. Par ailleurs, la gamme de dépôt d'énergie est suffisante pour permettre la formation de nouvelles liaisons covalentes. Cependant, la gamme d'énergie déposée ne permet pas l'ionisation, ainsi, parmi les fragments issus de la relaxation post-collisionnelle, un seul est chargé. C'est ce fragment chargé qui sera utilisé pour identifier le canal de relaxation.

2.2.2. Technique COINTOF-VMI

La technique COINTOF (*Correlated Ion and Neutral Time Of Flight*) [54–56], développée dans le groupe « Interactions particules matière » (IPM), permet de détecter, sur un même détecteur, les fragments neutres et chargés résultant de la relaxation d'un agrégat

moléculaire protoné. Cette détection est couplée à une méthode d'imagerie du vecteur vitesse (VMI – *Velocity Map Imaging*) qui permet d'obtenir la distribution de vitesse des fragments neutres pour un canal de dissociation donné. La Figure I.8 montre le schéma de la technique de détection COINTOF-VMI.

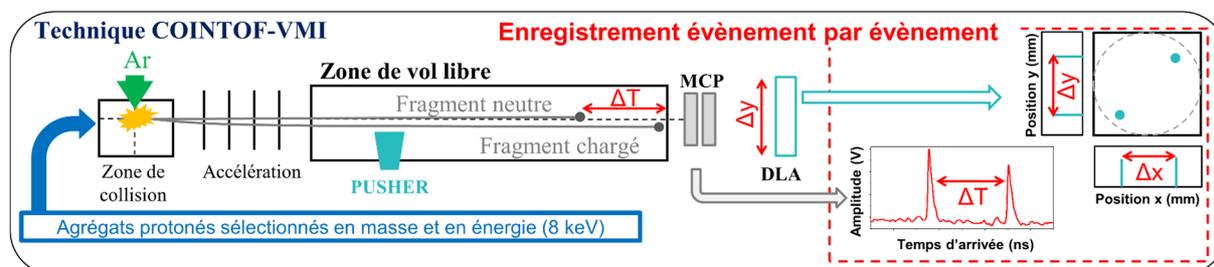


Figure I.8 : Vue schématique de la technique COINTOF-VMI.

Les fragments neutres et chargés, issus de la relaxation post-collisionnelle, traversent une zone d'accélération créée par une différence de potentiel de -1,7 kV entre l'analyseur et la zone de collision. L'accélération des fragments chargés dépend de leur masse alors que les fragments neutres ne sont pas affectés et conservent la vitesse de l'agrégat parent. Après l'accélération, tous les fragments parcourent une zone de vol libre. La différence de temps d'arrivée sur le détecteur entre les fragments neutres et chargé est caractéristique de la masse du fragment chargé. Le détecteur est composé de galettes micro-canaux (*MCP – Micro Channel Plate*), montées en chevrons. Les détecteurs *MCP* sont des matrices de canaux d'une dizaine de micromètres de diamètre, polarisés à environ -1,4 kV. La collision d'un fragment dans un canal du *MCP* produit une gerbe d'électrons secondaires et, donc, une brève chute de la tension de polarisation, ce qui permet de détecter l'instant d'arrivée d'un fragment. La gerbe d'électrons est émise ensuite sur l'anode à fils (*DLA – Delay Line Anode*), qui permet de détecter la position de leur impact dans le plan transverse à la direction du faisceau incident. L'expérience consiste à enregistrer les données corrélées pour chaque évènement et pour un grand nombre d'évènements. D'un point de vue technique, les données d'une expérience obtenues pour un grand nombre d'agrégats d'énergie cinétique et de masse donnée constituent un set de données multiparamétriques qui est traité avec le logiciel ROOT [57].

À partir du jeu de données corrélées, on peut sélectionner un canal de dissociation grâce aux différences de temps d'arrivée entre le fragment chargé et les fragments neutres. Le spectre COINTOF montre les canaux de relaxation accessibles au système suite à la collision. La mesure est associée à une simulation de Monte-Carlo permettant de simuler le mouvement des

ions dans COINTOF. Dans la simulation Monte-Carlo, une direction dans le centre de masse de l'agrégat est choisie aléatoirement pour la dissociation, et ce, pour chaque agrégat. Le module de la vitesse est aussi choisi aléatoirement dans une distribution de vitesse. La simulation calcule ensuite la trajectoire des fragments neutres et chargé, issus de la relaxation, jusqu'au détecteur et, donc, leur point d'impact sur le détecteur. Effectué pour un grand nombre d'évènements, ceci permet de reproduire la différence de temps d'arrivée et la distribution d'impact. La Figure I.9 présente un histogramme de la différence de temps d'arrivée (Δt) lors de la détection de deux fragments mesurés dans une expérience de collision d'un dimère mixte de pyridinium et d'eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ accéléré à 8 keV. L'identification des pics COINTOF est effectuée avec l'aide de la simulation Monte-Carlo. Le premier pic ($\Delta t = 300$ ns) correspond à la détection de la pyridine protonée PyH^+ (80 uma) et d'une molécule d'eau. Par ailleurs, on observe (indiqué en bleu sur la Figure I.9) des espèces issues de la fragmentation de la pyridine protonée. Le pic indiqué en vert à $\Delta t = 950$ ns correspond à la détection de la molécule d'eau protonée associée au canal d'évaporation de la molécule neutre de pyridine. Le proton seul est également détecté avec une différence de temps d'arrivée de presque 2 μs .

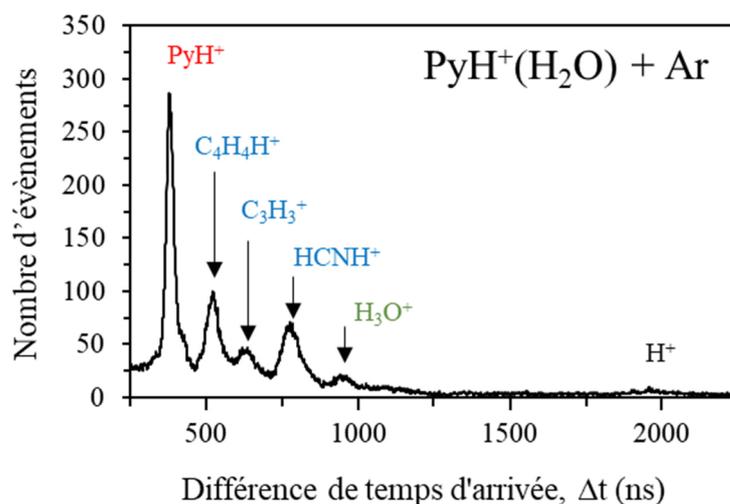


Figure I.9 : Histogramme COINTOF des différences de temps d'arrivée entre le premier et le deuxième fragment détecté lors de la collision unique entre un agrégat protoné pyridine-eau $\text{H}^+\text{Py}(\text{H}_2\text{O})$ à 8 keV et un atome d'argon.

La Figure I.10 montre la sélection du canal correspondant à l'évaporation d'une molécule d'eau et l'utilisation des données multiparamétriques pour obtenir la distribution de vitesse d'une molécule d'eau évaporée dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat parent. La procédure est expliquée en détail dans la thèse de Francis Berthias [55].

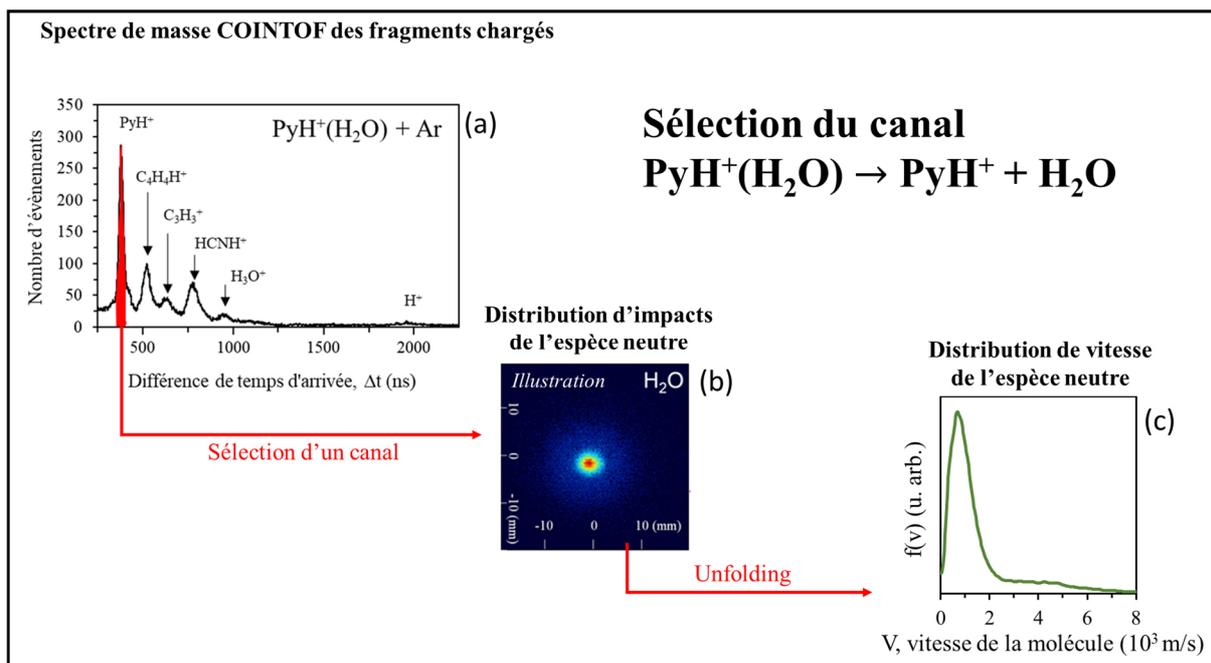


Figure 1.10 : Schéma de principe montrant l'utilisation des données multiparamétriques pour extraire la distribution de vitesse d'une espèce neutre par la méthode COINTOF-VMI.

Brièvement, les événements correspondant à la détection de la pyridine protonée sont sélectionnés (a). La distribution d'impact de la molécule d'eau, associée aux impacts du deuxième fragment détecté, est tracée en (b). Cette distribution est utilisée pour déduire la distribution de vitesse de la molécule d'eau évaporée par un procédé d'inférence Bayésienne (*Unfolding* [55]) et en utilisant la simulation Monte-Carlo (c).

Pour un procédé de relaxation à deux fragments, la vitesse de la molécule neutre évaporée résulte de l'énergie cinétique totale libérée (*KER*) pendant la dissociation, partagée entre les fragments en raison de la conservation de la quantité de mouvement. À chaque vitesse du fragment neutre correspond par conséquent le *KER* (noté ε) suivant :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_n \left(1 + \frac{m_n}{m_c} \right) v^2 \quad (1)$$

où m_n est la masse du fragment neutre, m_c est la masse du fragment chargé et v est la vitesse du fragment neutre. Pour convertir l'histogramme de la distribution de vitesse $f(v)$ en histogramme de distribution de *KER*, le contenu de chaque *bin* est multiplié par un Jacobien pour conserver leur surface :

$$f(\varepsilon) = \frac{dv}{d\varepsilon} \times f(v) = \left[m_n \left(1 + \frac{m_n}{m_c} \right) v \right]^{-1} \times f(v), \quad (2)$$

où $f(\varepsilon)$ représente le contenu des *bins* dans la distribution de *KER* total.

Les formules (1) et (2) permettent de déduire la distribution de *KER* expérimentale à partir de la mesure de la distribution de vitesse du fragment neutre.

2.3. Méthodes théoriques et modélisation

2.3.1. Calculs de chimie quantique

Les agrégats de molécules sont des nanosystèmes quantiques dont la structure et les propriétés énergétiques peuvent être étudiées avec les outils de la physique quantique. Dans ce travail, nous avons principalement réalisé des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant le logiciel Gaussian 09 [58] sur les systèmes moléculaires mis en jeu dans les expériences. La base du calcul de chimie quantique est la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux du mouvement des électrons, qui sont plus légers et plus rapides que les noyaux. Le système multiélectronique résultant se déplace dans un potentiel statique, associé à une position relative donnée des noyaux. Dans la méthode de Hartree-Fock (HF), la fonction d'onde ψ du système multiélectronique est décrite comme une combinaison linéaire d'orbitales moléculaires, respectant l'antisymétrie lors de l'échange de deux électrons. Dans l'approximation de Hartree-Fock, l'interaction entre électrons n'est prise en compte qu'en moyenne et la corrélation électronique peut être prise en compte par des méthodes dites post-Hartree-Fock basées sur la théorie des perturbations (MP2, MP4, CCSD(T) ...).

Dans les méthodes de Théorie de la fonctionnelle de la densité, appelée *DFT* (*Density Functional Theory*), le problème (à plusieurs corps) des électrons en interaction dans un potentiel statique, est transformé en résolution du problème des électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif. À chaque étape majeure d'un calcul Hartree-Fock, une intégration numérique de la fonctionnelle (ou des différentes dérivées de la fonctionnelle) est ajoutée par la *DFT*. Dans la *DFT*, le problème de la recherche de l'énergie minimale des électrons est posé en terme de densité électronique [59]. La densité électronique est définie à partir de la fonction d'onde

$$\rho(\vec{r}) = \int \dots \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_n, \quad (3)$$

où ψ est fonction de la position \vec{r} de tous les électrons.

L'énergie totale du système est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho]$.

Dans le formalisme de la densité d'états, l'énergie Hartree-Fock (HF) s'exprime comme [60]

$$E_{HF}[\rho] = V + H[\rho] + \frac{1}{2}J[\rho] - \frac{1}{2}K[\rho] \quad (4)$$

- V est la répulsion des noyaux,
- $H[\rho]$ est l'énergie d'un électron (cinétique et potentielle),
- $\frac{1}{2}J[\rho]$ est la répulsion classique des électrons,
- $-\frac{1}{2}K[\rho]$ est l'énergie d'échange, c'est-à-dire l'énergie résultante de la nature quantique des électrons qui sont des fermions.

La fonctionnelle d'échange permet de calculer l'interaction des électrons de spins opposés. Dans la *DFT* de Kohn et Sham (KS), on remplace cette fonctionnelle par un terme plus général, représentant l'énergie d'échange et de corrélation des électrons $E_{XC}[\rho]$,

$$E_{KS}[\rho] = V + H[\rho] + \frac{1}{2}J[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (5)$$

C'est ce terme qui est difficile à calculer dans cette équation et plusieurs fonctionnelles ont été développées. Les fonctionnelles hybrides sont aujourd'hui beaucoup utilisées et elles consistent à calculer l'énergie d'échange-corrélation en combinant des résultats de plusieurs calculs d'estimation de cette énergie. Chaque calcul est pondéré par un facteur, évalué empiriquement en se servant d'observations expérimentales. Deux fonctionnelles hybrides sont utilisées dans ce travail.

- B3LYP [61] est la fonctionnelle la plus utilisée dans la littérature,
- M06-2X [62] est une fonctionnelle hybride plus récente (2008) et elle permet de mieux décrire les interactions non-covalentes [63]. Notamment, il est mesuré que M06-2X donne de meilleurs résultats que B3LYP pour calculer l'énergie de liaison d'agrégats de méthanol neutres [64].

La fonction d'onde ψ est décrite comme une combinaison d'orbitales moléculaires φ_i . Dans les systèmes à couche complète (*closed shell*), dont on parlera ici, une orbitale moléculaire représente la fonction d'onde de deux électrons, chacun de spin opposé. Les orbitales des électrons dans l'agrégat $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ sont représentées en Annexe I.1. Les orbitales moléculaires φ_i sont elles-mêmes définies comme la somme d'un certain nombre N de fonctions de bases ϕ_μ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu, \quad (6)$$

où les coefficients $C_{\mu i}$ sont les paramètres à optimiser lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour obtenir la fonction d'onde. Il y a généralement plusieurs fonctions de base par noyau et l'ensemble de ces fonctions constitue un *basis set*. Au meilleur niveau de calcul de ce travail, nous choisissons le *basis set* 6-311++G(2df,p) qui inclut notamment des fonctions de polarisation et des orbitales diffuses permettant une meilleure description des liaisons hydrogènes et des systèmes chargés positivement [65]. Les fonctions de base ϕ_{μ} de ce *basis set* sont présentées dans l'Annexe I.2. Cette base très étendue (une orbitale moléculaire du dimère pyridine-eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ étant décrite par 294 fonctions de base) est nécessaire pour effectuer des calculs de précision.

L'énergie potentielle du système d'électrons pour différentes positions des noyaux est une hypersurface de $3N-6$ dimensions (où N est le nombre de noyaux atomiques). Cette hypersurface est appelée surface d'énergie potentielle. Les méthodes de gradient permettent d'explorer la surface d'énergie potentielle et des algorithmes de convergence sont implémentés dans Gaussian pour déterminer des points particuliers. La Figure I.11 montre une représentation schématique de la surface d'énergie potentielle réduite à deux dimensions, x et y .

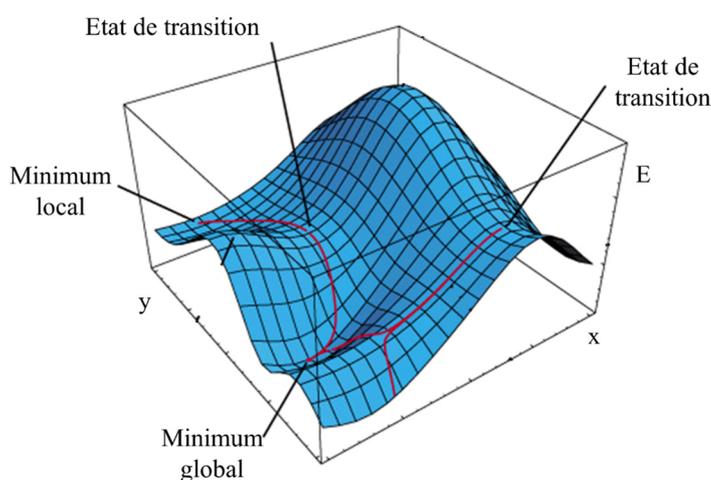


Figure I.11 : Représentation de la surface d'énergie potentielle pour un système à deux degrés de liberté, x et y .

Explorer cette surface d'énergie potentielle à la recherche des structures d'équilibre du système moléculaire est un premier enjeu. Le minimum absolu correspond à la structure d'équilibre pour la méthode de calcul considérée. À ce point, le système est à une position d'équilibre et un faible déplacement des noyaux aura pour effet de créer une force de rappel vers cette position d'équilibre. Les dérivées secondes de l'énergie potentielle, rassemblées dans

une matrice dite Hessienne, permettent de mesurer la concavité locale de la surface d'énergie potentielle et, donc, de quantifier cette force de rappel. Les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice Hessienne de l'énergie sont, respectivement, les modes propres de vibration du système moléculaire et les fréquences propres associées [66]. On trouve aussi différents minima secondaires correspondant à différents conformères. Pour une structure associée à un minimum de la surface d'énergie potentielle, il y a donc $3N-6$ modes dont les fréquences sont calculées. On s'intéresse aussi aux points-selles qui correspondent à des transitions entre différentes situations d'équilibre. Les structures associées à ces points sont appelées « états de transition » (*TS – Transition state*) et constituent un concept important pour la réactivité chimique. Le code Gaussian met à disposition une méthode d'*IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)*. L'énergie potentielle est calculée en faisant varier la coordonnée de réaction qui relie les structures d'équilibre de part et d'autre de l'état de transition. Des exemples de coordonnées de réaction pour des états de transition sont représentées par les traits rouges sur la Figure I.11.

Sur les modes propres de vibration du système à l'équilibre, la vibration est quantifiée et l'énergie ϵ_{vib} contenue sur le mode propre de vibration numéro « K » est égale à

$$\epsilon_{vib} = \left(\frac{1}{2} + n\right) \epsilon_K \quad \text{avec} \quad \epsilon_K = h\nu_K, \quad (7)$$

où ϵ_K est l'énergie du mode propre, ν_K est la fréquence, h est la constante de Planck et n est un entier supérieur ou égal à 0. Des exemples de modes propres sont représentés sur la Figure I.12 pour le dimère de pyridine-eau. Dans cette figure, on montre les modes de vibration impliquant la vibration de la pyridine en (a) et les modes de vibration impliquant l'eau en (b). L'énergie des modes ϵ_K est indiquée, où K correspond à la place du mode dans le classement croissant en énergie.

Parmi les modes de vibration de la pyridine, sont représentés dans la Figure I.12 (a) les modes de plus basses énergies correspondant à des déformations angulaires de 100 à 160 meV et les modes de haute énergie correspondant à l'élongation des atomes d'hydrogène aux alentours de 380 meV.

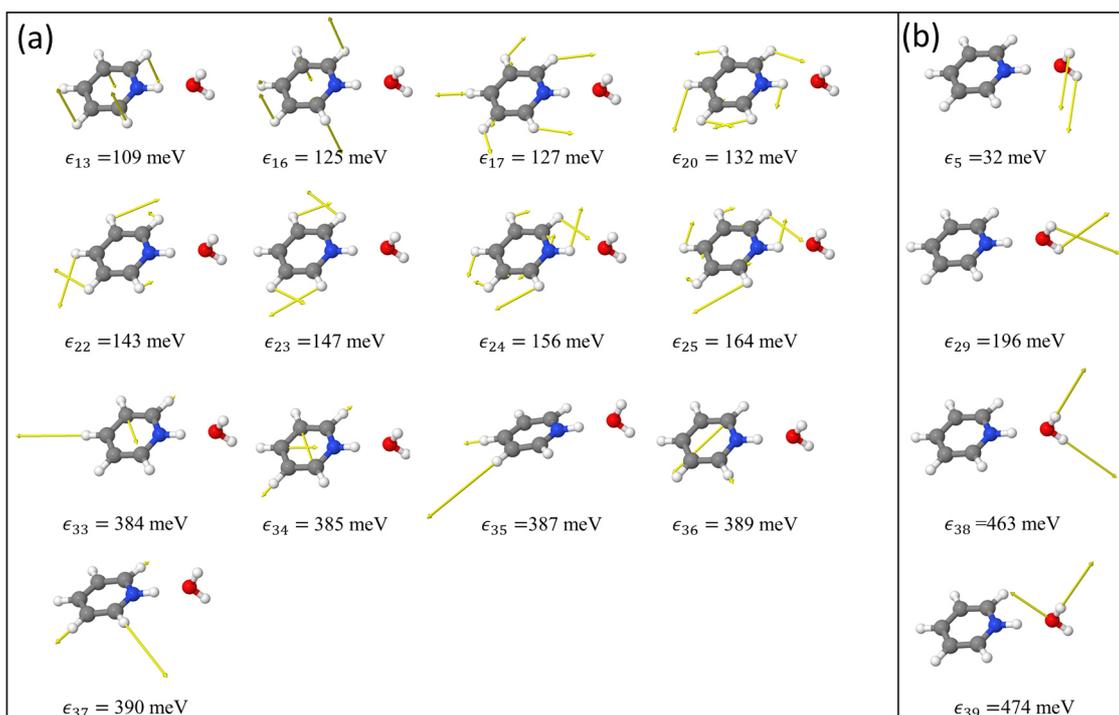


Figure I.12 : Vue schématique de 17 modes propres de vibration du dimère protoné de pyridine et d'eau (sur 39 au total). Les mouvements des atomes sont représentés par les flèches jaunes. ϵ_K est la fréquence du $K^{\text{ème}}$ mode propre de vibration, exprimée en énergie (Calcul DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p) avec correction). (a) : 13 modes impliquant la pyridine (b) : 4 modes impliquant l'eau.

Dans la Figure I.12 (b), sont représentés les modes de vibration de l'eau qui correspondent à la déformation angulaire (ϵ_{29}), à l'élongation symétrique (ϵ_{38}) et à l'élongation asymétrique (ϵ_{39}). La déformation angulaire de la liaison faible (ϵ_5) correspond à une énergie très faible (32 meV) par rapport aux autres modes. Enfin, le calcul de ces fréquences permet d'apprécier les échelles de temps associées aux mouvements des noyaux : une seule oscillation selon le mode d'énergie ϵ_{39} prend 10 fs et une seule oscillation selon le mode d'énergie ϵ_5 prend 130 fs. Il est observé une déviation systématique des valeurs des fréquences propres calculées théoriquement et celles mesurées par spectrométrie. Cette déviation peut être corrigée en appliquant un facteur d'échelle (*scaling factor*) sur les fréquences calculées. Le travail de Merrick *et al.* [67] permet d'évaluer les *scaling factor* pour les méthodes et *basis set* que l'on utilise : 0,9663 pour M06-2X/6-311++G(2df,p) et 0,9895 pour B3LYP/6-311++G(2df,p).

L'énergie de point zéro de l'agrégat ($ZPE - Zero Point Energy$) est l'énergie minimale de vibration et elle se calcule en sommant ces énergies

$$E_{ZP} = \sum_K \frac{1}{2} \epsilon_K \cdot \quad (8)$$

Les travaux de Merrick *et al.* [67] indiquent les erreurs *RMS* sur l'estimation du *ZPE* par les différentes méthodes utilisées dans ce travail. L'erreur *RMS* globale sur le *ZPE* est de 4,9 meV pour M06-2X alors qu'elle est de 3,4 meV pour B3LYP et de 7,4 meV pour HF. Avec ces résultats et la valeur du *scaling factor*, on voit que B3LYP est légèrement plus fiable que M06-2X pour le calcul des fréquences et du *ZPE*, on utilisera donc les fréquences B3LYP dans le modèle statistique du dimère de méthanol protoné. Le code Gaussian fournit aussi l'énergie totale moyenne de l'agrégat lorsque qu'il est en équilibre avec un thermostat à une température *T* [68]. Cette énergie est appelée énergie thermique notée $E_{\text{thermique}}$ et se décompose en énergie de rotation autour du centre de masse, de translation du centre de masse et de vibration, respectivement notées E_r , E_t et E_{vib} . Les énergies de rotation et de translation ne dépendent que de la température alors que l'énergie de vibration est due à la population des modes propres et dépend donc aussi de la valeur des fréquences propres du système.

L'affinité protonique tient une place particulière dans l'étude des petits agrégats moléculaires protonés. L'affinité protonique d'un système moléculaire *M* correspond à la variation d'enthalpie de la réaction suivante :



À température nulle, c'est-à-dire quand l'énergie thermique est nulle, cette grandeur, par convention positive, s'exprime comme la différence d'énergie interne entre le produit et les réactifs suivant l'équation :

$$AP(M) = E_{\text{tot}}(M) - E_{\text{tot}}(MH^+) \text{ avec } E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZP}}, \quad (10)$$

où *AP* est l'affinité protonique, E_{tot} est l'énergie de l'état fondamental de l'espèce *M*, ou de son équivalent protoné, E_{elec} est l'énergie potentielle des électrons dans l'état fondamental.

Lorsque la température *T* est non nulle, l'énergie thermique des molécules est rajoutée à l'expression de l'affinité protonique :

$$AP(M, T) = E_{\text{tot}}(M) + \frac{5}{2}kT - E_{\text{tot}}(MH^+) \text{ avec } E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZP}} + E_{\text{thermique}}. \quad (11)$$

Le terme $\frac{5}{2}kT$ correspond à l'énergie thermique du proton (0,06 eV à 298,15 K), où *k* est la constante de Boltzmann. Par analogie avec l'énergie d'ionisation, on distingue l'affinité protonique « verticale » et l'affinité protonique « adiabatique ». L'affinité protonique verticale est la différence d'énergie entre l'espèce protonée et l'énergie de la structure directement sans le proton, sans effectuer d'optimisation. L'affinité protonique définie ici et dans la plupart de la littérature est dite « adiabatique » c'est-à-dire avec optimisation de la structure sans proton.

Les méthodes que nous avons utilisées varient en précision et en temps de calcul. Parmi celles-ci, la méthode Hartree-Fock (HF) permet d'obtenir un résultat rapidement, et nous l'avons utilisée en combinaison avec le *basis set* 6-21G pour explorer rapidement la surface d'énergie potentielle des agrégats de glycine. La méthode CCSD(T) nous a fourni un résultat très précis mais elle est très coûteuse en temps de calcul. Le calcul CCSD(T) est effectué sur une géométrie fixe, déjà optimisée avec une méthode de *DFT* (calcul *single point*). Les méthodes *DFT* ont été pour nous un bon compromis entre temps de calcul et précision notamment pour l'étude du dipeptide, du tripeptide de glycine et des agrégats de glycine. Pour identifier la méthode associée à un résultat donné, nous avons utilisé la notation abrégée habituellement utilisée dans les articles de chimie quantique où on note la méthode de chimie quantique suivie de « / » et du *basis set*, e.g. M06-2X/6-311++G(2df,p). Pour les calculs en *single point*, on note d'abord la méthode de calcul de l'énergie à géométrie fixe, suivie de « // » puis de la méthode d'optimisation de la géométrie, e.g. CCSD(T)/6-311++G(2df,p)//M06-2X/6-311++G(2df,p).

2.3.2. Simulations de dynamique moléculaire statistique (SMD)

La méthode de simulation de dynamique moléculaire statistique (SMD – *Statistical Molecular Dynamics*) a pour but de modéliser l'évolution d'un système moléculaire au cours du temps. Les calculs de SMD réalisés par Florent Calvo [69, 70] ont été développés parallèlement aux travaux expérimentaux. En SMD, le but est de modéliser les liaisons intermoléculaires par des fonctions paramétrées empiriquement à l'aide de résultats expérimentaux ou de calculs *ab initio* de la surface d'énergie potentielle. Comme pour les calculs de *DFT*, les champs de forces utilisés sont nombreux et le choix de l'un d'entre eux dépend du système à modéliser. Le potentiel OSS2 [71] permet de rendre compte de la forte polarisation des liaisons OH dans l'eau. Ce potentiel est développé en mettant l'accent sur les transferts de proton dans les agrégats d'eau protonés. La paramétrisation des champs de force des atomes a été effectuée à partir de la surface d'énergie potentielle du dimère d'eau protoné calculé par la méthode *ab initio* MP2. Un autre potentiel utilisé est le potentiel Amber94 [72] qui vise à simuler les protéines, les acides et les molécules organiques. Ce potentiel est utilisé pour les agrégats mixtes pyridinium et eau, car la pyridine contient beaucoup d'atomes de carbone. La longueur et l'angle des liaisons intramoléculaires varient harmoniquement autour d'un point d'équilibre, selon l'équation d'un ressort, et les liaisons intermoléculaires sont simulées par des forces électrostatiques et des forces de Van der Waals paramétrées. Ces

champs de force permettent de trouver la structure d'équilibre de la molécule, d'une part, et de simuler, d'autre part, le mouvement des atomes et molécules autour de ce point d'équilibre. Le but est de simuler le mouvement des molécules avec une énergie interne donnée dans le système et en considérant que celui-ci est isolé du monde extérieur, donc que l'énergie du système est fixe. Pour cela, il faut résoudre les équations de la mécanique classique en fonction du temps. Un pas de temps de 0,25 fs a été choisi pour correspondre à l'échelle de temps de l'évolution du système. À titre de comparaison, la période des modes propres de vibration d'un tétramère d'eau protoné se situe entre 5 et 500 fs. Le déroulement d'une trajectoire d'un agrégat moléculaire est le suivant :

- Le système est initialement à l'équilibre thermique à 100 K pendant 10 ps.
- Une énergie d'excitation interne est tirée aléatoirement dans une distribution plate (2-8 eV). Cette énergie peut être distribuée soit uniformément dans tout l'agrégat (calcul en excitation uniforme) ou bien déposée localement sur une molécule (excitation locale).
- Les mouvements des molécules sont simulés et, au bout d'une nanoseconde, les molécules qui ont quitté l'agrégat sont détectées sur un critère de distance et leurs énergies cinétiques, et par conséquent leurs vitesses, sont calculées.

Une trajectoire de simulation de dynamique moléculaire calculée avec le potentiel OSS2 et pour un tétramère d'eau est représentée sur la Figure I.13. On remarquera que, pendant les 10 ps qui précèdent l'excitation (quand l'agrégat est à 100 K), les liaisons intermoléculaires sont relativement stables. Après l'excitation, à 0 ps, les molécules bougent beaucoup plus, et 2,2 ps après l'excitation, une première molécule quitte l'agrégat en libérant du *KER* et en emportant de l'énergie interne. Une deuxième molécule quitte l'agrégat beaucoup plus tard, 53,8 ps après l'excitation.

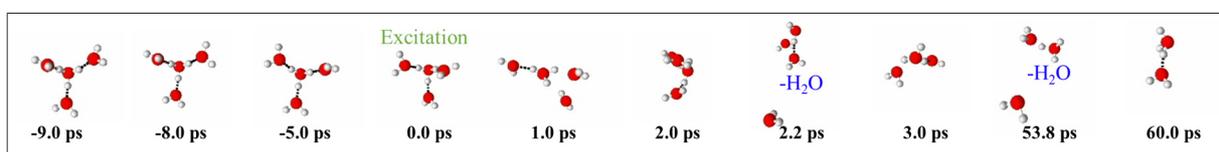


Figure I.13 : Une trajectoire de simulation de dynamique moléculaire statistique pour un tétramère d'eau protoné avec le potentiel OSS2. L'excitation a lieu à $t = 0$ ps.

La dynamique moléculaire a permis d'explorer à partir des résultats obtenus sur DIAM, les événements d'évaporation à haute vitesse dits non-ergodiques, correspondant à l'évaporation d'une molécule avant la redistribution complète de l'énergie déposée lors de la

collision [73]. Ils permettent aussi de mettre en lumière les effets hors équilibre, suite au dépôt d'énergie sur une seule molécule d'un agrégat [24, 74], comme on le verra dans le Chapitre II avec les agrégats mixtes de pyridine et d'eau.

Pour rendre compte des comportements statistiques de ces systèmes, des centaines de milliers de trajectoires doivent être simulées. La fenêtre de temps de l'expérience (200 ns) est grande par rapport au pas de temps nécessaire pour simuler la dynamique de l'agrégat (0,25 fs), ainsi, les simulations ont été faites avec une fenêtre de temps de 1 ns. Par ailleurs, la *SMD* ne permet pas de simuler la présence de la réactivité chimique. Ceci motive le développement de modèles statistiques simples pouvant capter l'essentiel du phénomène sans prendre en compte tous les détails de la dynamique et diminuant ainsi le temps de calcul.

2.3.3. Modèles statistiques de redistribution de l'énergie

Pour une quantité d'énergie donnée dans le système, plusieurs trajectoires sont possibles, chaque trajectoire étant associée à une évolution particulière du système. Le phénomène présente ainsi un caractère statistique et des méthodes statistiques peuvent être envisagées pour l'étudier. Ces méthodes permettent de calculer le temps de relaxation d'un système et de calculer la distribution de *KER* lors de la dissociation de l'agrégat. Leur caractéristique principale est d'étudier le système isolé, avec une énergie interne donnée à partir de l'espace de phase associé et l'hypothèse de la redistribution de l'énergie dans cet espace. Ces modèles ont été utilisés pour décrire l'évaporation depuis des agrégats d'atomes de gaz rare, pour décrire la cinétique des réactions unimoléculaires et l'évaporation d'atomes depuis les fullerènes [75].

a. Cinétique d'une réaction unimoléculaire

Une réaction unimoléculaire [76, 77] dans un système moléculaire *M* s'écrit



où *A* et *B* sont les produits de la réaction.

Dans le mélange statistique complet, l'instant auquel la réaction unimoléculaire a lieu suit une loi exponentielle

$$\frac{dP}{dt} = -k(E_T)P, \quad (13)$$

où P est la population d'agrégats, t est le temps et $k(E_T)$ est la constante de réaction en s^{-1} pour la réaction unimoléculaire d'un agrégat d'énergie interne E_T . Le temps typique de la réaction unimoléculaire est donné par τ , la constante de temps, dont l'expression est :

$$\tau(E_T) = \frac{1}{k(E_T)}. \quad (14)$$

La probabilité p qu'un agrégat moléculaire contenant l'énergie interne E_T effectue la réaction unimoléculaire à l'instant t est donc

$$p(t|E_T) \propto e^{-\frac{t}{\tau(E_T)}}. \quad (15)$$

Si la probabilité d'effectuer la réaction à un temps court est grande (*i. e.* la constante de temps est faible), alors le canal de dissociation est rapide et la relaxation du système a plus de chances de se faire via ce canal plutôt que via un canal plus lent. La constante de temps peut ainsi être utilisée pour calculer par quel canal de dissociation va relaxer le système.

Pour le calcul de la constante de temps, les théories statistiques s'appuient sur l'espace de phase et plus particulièrement sur la densité d'états.

b. Calcul de la densité d'états

À une énergie interne totale E_T , le nombre d'états microscopiques que peut adopter le système est appelé « densité d'états » et est noté $\rho(E_T)$. Un état microscopique du système correspond à une manière de distribuer l'énergie E_T dans ce système. Les états microscopiques sont causés principalement par le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre. Ces mouvements sont calculés par chimie quantique dans le formalisme des modes propres de vibration. Dans ce cadre, l'énergie dans chaque mode est quantifiée et il est ainsi possible d'effectuer un comptage exact des états microscopiques du système entier, contenant l'énergie totale E_T , avec l'algorithme de Beyer-Swinehart [78] :

$$\rho(E_T, n + 1) = \sum_{i=0}^{E_T/\epsilon_{n+1}} \rho(E_T - i\epsilon_{n+1}, n). \quad (16)$$

Cet algorithme permet d'évaluer rapidement la densité d'états d'un système dans une grande gamme d'énergie interne, à partir de ses fréquences propres de vibration calculées en *DFT*.

c. Calcul de la redistribution de l'énergie

Les modèles statistiques sont développés sur un système isolé contenant une énergie interne et reposent sur l'hypothèse de la redistribution de l'énergie sur tous les états microscopiques du système de manière aléatoire et équiprobable au cours du temps. C'est l'hypothèse ergodique formulée par Boltzmann en 1871. En utilisant ce principe, il y a principalement deux théories qui visent à décrire de manière statistique une réaction unimoléculaire, par le calcul des constantes de réaction : (1) la théorie de l'espace de phase (*PST – Phase Space Theory*) qui s'appuie sur la densité d'états du réactif et sur celles des produits, (2) la théorie RRKM qui s'appuie sur la densité d'états du réactif et sur celle de l'état de transition.

RRKM ne permet pas d'estimer quantitativement l'énergie cinétique libérée, elle permet seulement d'évaluer le taux de passage de l'état de transition [79]. Ainsi, cette théorie n'a pas été utilisée dans ce travail. Il a été décidé d'utiliser un modèle *PST* sans prise en compte de degré de liberté de rotation ni de barrière rotationnelle. Le développement de *PST* pour la redistribution de l'énergie lors de l'émission d'un atome depuis un agrégat est bien détaillé dans le livre de K. Hansen [80]. Brièvement, on considère un agrégat, d'énergie interne totale E_T suffisante pour dissocier l'agrégat, enfermé dans une boîte et n'échangeant aucune énergie avec l'extérieur. L'espace de phase d'une telle situation est représenté schématiquement dans la partie (a) de la Figure I.14 et le processus de dissociation est indiqué par la flèche noire. Ce système est à l'équilibre et, dans ce système, on peut observer l'évaporation d'une molécule par l'agrégat parent ou, à l'inverse, la recombinaison des fragments qui reforment l'agrégat parent.

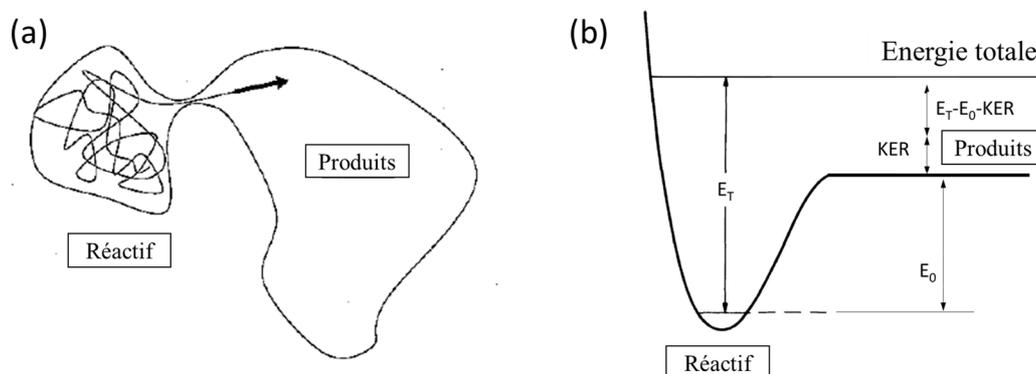


Figure I.14 : (a) Représentation schématique de l'espace de phase décrivant une réaction unimoléculaire dans la théorie de l'espace de phase (*PST*). Le processus dont on veut déterminer les propriétés est représenté par une flèche. Figure reproduite de Hansen (1999) « *Statistical emission processes of clusters* » [80]. (b) Surface d'énergie potentielle pour le processus représenté par la flèche.

Le système global peut être observé dans l'un ou l'autre des états : soit comme un réactif, soit comme un produit et cela avec une probabilité liée au poids statistique relatif des deux parties du système. Le poids statistique pour une énergie totale donnée correspond au nombre d'états accessibles et est donc égale à $\rho(E_T)dE_T$. Le taux de passage du système d'une partie de l'espace de phase vers l'autre partie est le même, quel que soit le sens de passage, puisque le système est à l'équilibre, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{\rho_p(E)}{\rho_p(E) + \rho_r(E)} k_{formation} = \frac{\rho_r(E)}{\rho_p(E) + \rho_r(E)} k_{decay}, \quad (17)$$

où $k_{formation}$ est la constante de réaction liée à la formation de l'agrégat à partir des produits, k_{decay} est la constante de réaction liée à la dissociation de l'agrégat et où ρ_p et ρ_r sont les densités d'états des produits et du réactif, respectivement.

C'est le principe de la balance détaillée qui s'appuie sur la réversibilité des processus à l'échelle microscopique. Notons que ce principe ne requiert pas une connaissance détaillée des processus microscopiques, mais nécessite que la molécule soit effectivement sujette à la redistribution sur les degrés de liberté internes avant une nouvelle transition (hypothèse du mélange statistique complet). On souhaite exprimer k_{decay} que l'on appellera simplement k dans la suite. Les calculs à partir de l'équation (17) sont détaillés dans le livre de K. Hansen [80] et conduisent à la formule

$$k(E_T; \varepsilon)d\varepsilon = g \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \frac{\rho_t(E_T - E_0 - \varepsilon)}{\rho_r(E_T)} d\varepsilon, \quad (18)$$

où ε est le *KER*, g est un facteur de dégénérescence lié au canal de dissociation (fixé à l'unité dans ce travail), m est la masse réduite du système des produits, σ est la section efficace de collision entre les produits, ρ_t est la densité d'états associée aux deux fragments, et les énergies sont définies selon ce qui est présenté sur la Figure I.14 (b).

Cette formule a été initialement développée pour l'évaporation d'un neutron depuis un noyau par Weisskopf [81] et elle donne la distribution de *KER* à l'énergie totale E_T lors de la réaction unimoléculaire depuis un agrégat. Son intégration sur tous les *KER* possibles donne une expression de la constante de réaction, donc de la constante de temps via l'équation (14), et son intégration sur la distribution des énergies internes des agrégats de l'expérience (prenant en compte la barrière d'énergie due à l'état de transition) donne la distribution de *KER* observée. Dans notre cas, l'objet évaporé est constitué de plusieurs atomes et possède par conséquent des degrés de liberté internes. Ainsi, la densité d'états associée aux deux fragments est la convolution des densités d'états des deux produits A et B :

$$\rho_t(E) = \int_0^E \rho_A(E - E_B) \rho_B(E_B) dE_B. \quad (19)$$

Les deux produits sont, dans notre cas, une espèce neutre et une espèce chargée. Dans le cadre de la théorie de Langevin [82], la section efficace pour un tel système, avec l'approximation que l'interaction est à symétrie sphérique, est définie par :

$$\sigma(\varepsilon) = \pi \left(\frac{2\alpha e^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (20)$$

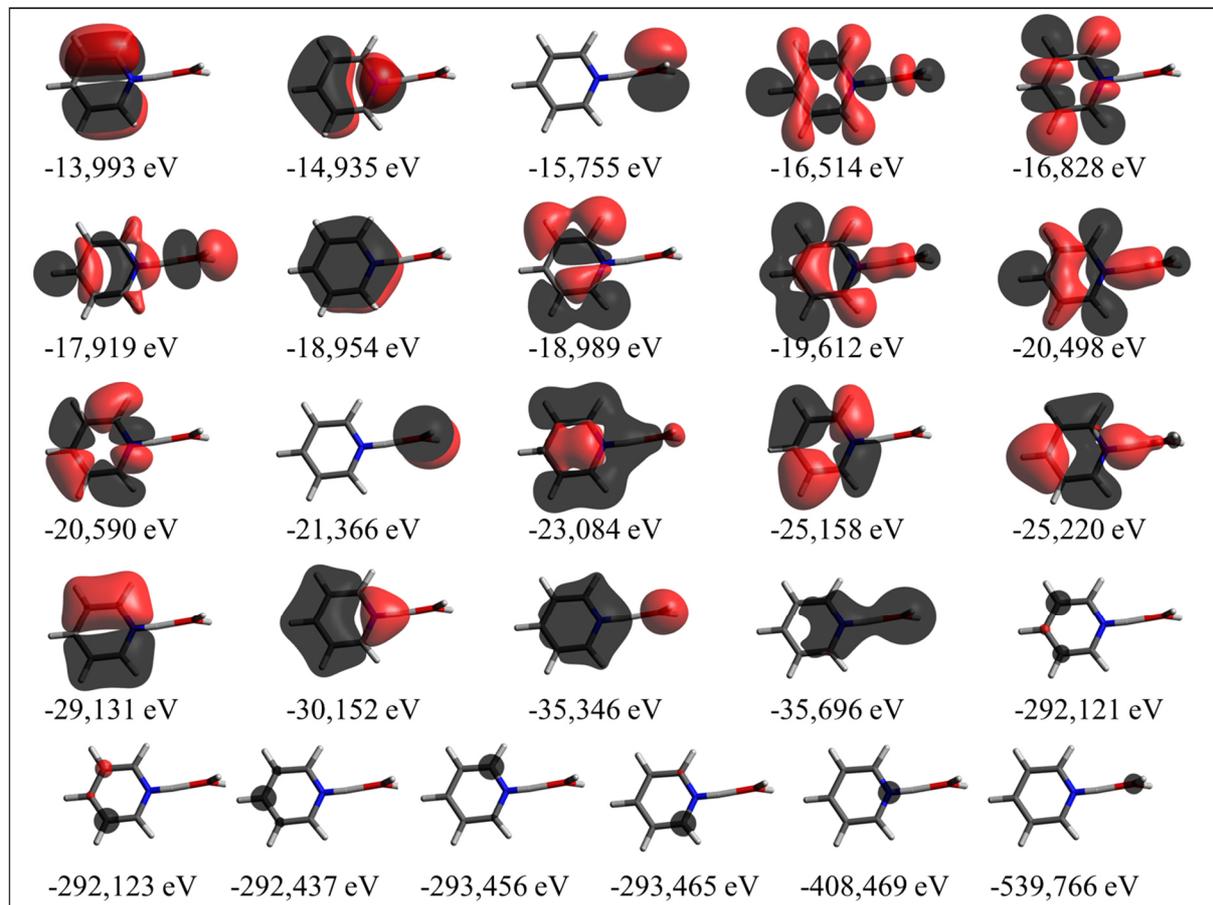
où α est la polarisabilité isotrope de l'espèce neutre et e est la constante de charge élémentaire.

Conclusion

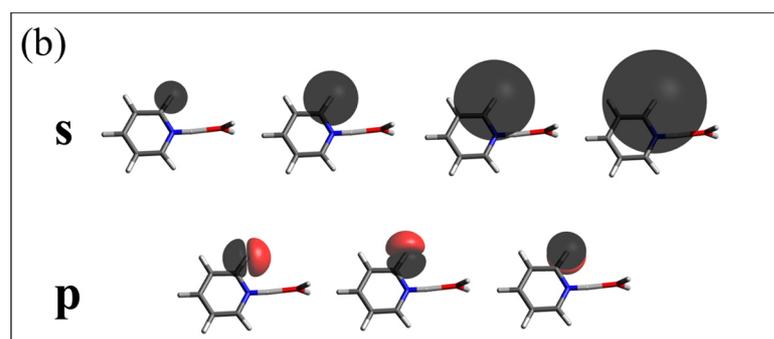
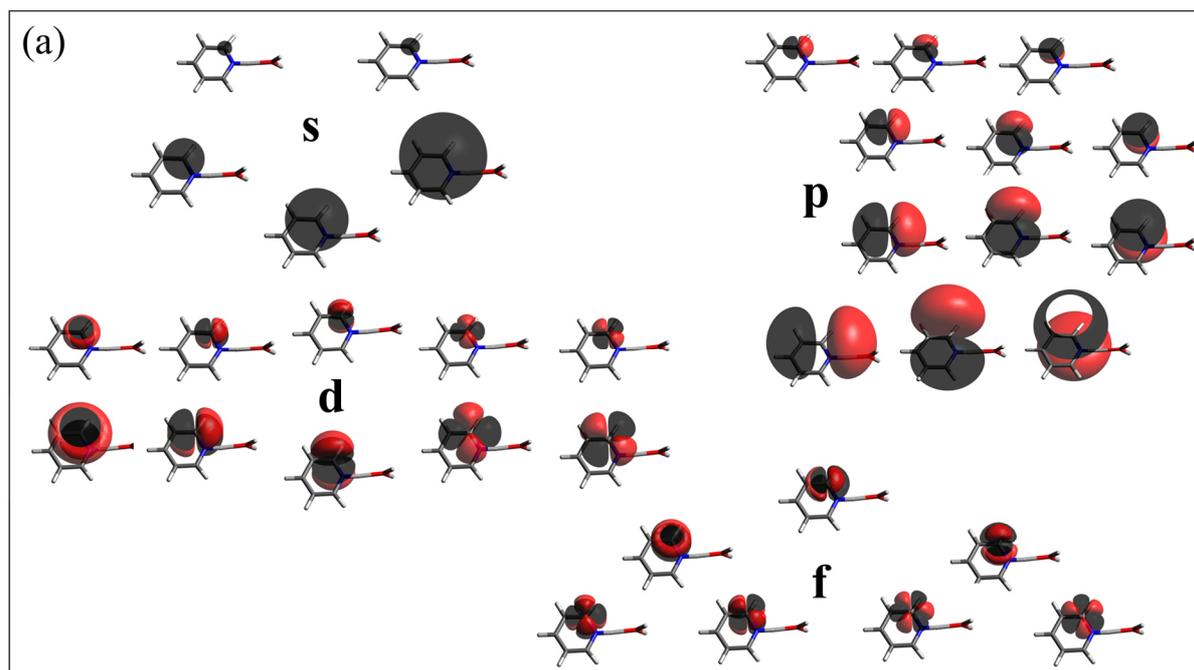
Le rapport du GIEC montre que l'effet des aérosols représente la plus grande source d'incertitude dans la prédiction du réchauffement climatique induit par les activités humaines. Par ailleurs, les simulations et les observations montrent qu'une partie importante des aérosols atmosphériques d'origine anthropique est le résultat de la nucléation homogène du gaz dans l'atmosphère et ce processus implique la présence d'agrégats moléculaires. Le champ de recherche concernant cette nucléation est vaste et l'influence des agrégats protonés sur les premières étapes de la formation des aérosols est une question ouverte. Le Dispositif DIAM permet d'étudier la relaxation post-collisionnelle d'agrégats moléculaires protonés sélectionnés en masse et en énergie après collision unique à haute vitesse avec un atome. Cette situation expérimentale permet de produire de petits agrégats moléculaires protonés d'intérêt atmosphérique qui peuvent par conséquent être considérés comme des systèmes modèles permettant d'étudier les mécanismes mis en jeu lors d'une collision unique à haute vitesse en s'appuyant sur les développements théoriques.

Annexes du Chapitre I

Annexe I.1 : Orbitales moléculaires calculées dans le dimère mixte pyridine-eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ avec la méthode de *DFT* M06-2X/6-311++G(2df,p) et énergie correspondante.



Annexe I.2 : Fonctions de base d'un atome de carbone (a) et d'un atome d'hydrogène (b) dans le dimère mixte pyridine-eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ avec le *basis set* 6-311++G(2df,p).



Bibliographie du Chapitre I

- [1] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, T. Stocker Qin, Dahe, et G.-K. Plattner, *Changements climatiques 2013: les éléments scientifiques, résumé à l'intention des décideurs*. 2013.
- [2] S. Szopa, « Pollution de l'air et climat : quelles rétroactions ? » Clefs, CEA, avril 2022.
- [3] U. Lohmann, « Possible Aerosol Effects on Ice Clouds via Contact Nucleation », *J. Atmos. Sci.*, vol. 59, n° 3, p. 647-656, févr. 2002.
- [4] D. Stolzenburg *et al.*, « Rapid growth of organic aerosol nanoparticles over a wide tropospheric temperature range », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 115, n° 37, p. 9122-9127, sept. 2018.
- [5] J. Almeida *et al.*, « Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere », *Nature*, vol. 502, n° 7471, p. 359-363, oct. 2013.
- [6] J. Fan *et al.*, « Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafineaerosol particles », *Science*, vol. 359, n° 6374, p. 411-418, janv. 2018.
- [7] H. Gordon *et al.*, « Reduced anthropogenic aerosol radiative forcing caused by biogenic new particle formation », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 113, n° 43, p. 12053-12058, oct. 2016.
- [8] C. Frege *et al.*, « Influence of temperature on the molecular composition of ions and charged clusters during pure biogenic nucleation », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 1, p. 65-79, janv. 2018.
- [9] Y. Sato *et al.*, « Aerosol effects on cloud water amounts were successfully simulated by a global cloud-system resolving model », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 985, déc. 2018.
- [10] D. Rosenfeld *et al.*, « Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? », *Science*, vol. 321, n° 5894, p. 1309-1313, sept. 2008.
- [11] R. P. Allan *et al.*, « Summary for Policymakers », p. 32, 2021.
- [12] S. Lee *et al.*, « New Particle Formation in the Atmosphere: From Molecular Clusters to Global Climate », *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 124, n° 13, p. 7098-7146, juill. 2019.
- [13] J. Merikanto, D. V. Spracklen, G. W. Mann, S. J. Pickering, et K. S. Carslaw, « Impact of nucleation on global CCN », *Atmos. Chem. Phys.*, p. 16, 2009.
- [14] M. Kulmala *et al.*, « Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with

- Atmospheric New Particle Formation », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 65, n° 1, p. 21-37, avr. 2014.
- [15] R. Zhang, « Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation », *Science*, vol. 328, n° 5984, p. 1366-1367, juin 2010.
- [16] J. Kirkby *et al.*, « Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation », *Nature*, vol. 476, n° 7361, p. 429-433, août 2011.
- [17] P. Korhonen, M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, et J. H. Seinfeld, « Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere », *J. Geophys. Res.*, vol. 104, n° D21, p. 26349-26353, nov. 1999.
- [18] S. Szopa, V. Naik, B. Adhikary, P. Artaxo, T. Bernsten, et W. D. Collins, « Short-Lived Climate Forcers. In Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change ». Cambridge University Press, 2021.
- [19] M. Wang *et al.*, « Synergistic HNO₃-H₂SO₄-NH₃ upper tropospheric particle formation », *Nature*, vol. 605, n° 7910, p. 483-489, mai 2022.
- [20] A. Kürten *et al.*, « Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid-dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 111, n° 42, p. 15019-15024, oct. 2014.
- [21] F. Bianchi *et al.*, « Insight into Acid-Base Nucleation Experiments by Comparison of the Chemical Composition of Positive, Negative, and Neutral Clusters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 23, p. 13675-13684, déc. 2014.
- [22] L. Yao *et al.*, « Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity », *Science*, vol. 361, n° 6399, p. 278-281, juill. 2018.
- [23] M. Kulmala et A. Laaksonen, « Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H₂SO₄ saturation vapor pressures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, n° 1, p. 696-701, juill. 1990.
- [24] L. Feketeová *et al.*, « Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation », *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 116, n° 45, p. 22540-22544, nov. 2019.
- [25] F. Yu et R. P. Turco, « Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 27, n° 6, p. 883-886, mars 2000.
- [26] A. Lushnikov et M. Kulmala, « A new flux-matching theory of particle charging », *Eur. Phys. J. D*, 2004.

- [27] P. M. Winkler *et al.*, « Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles », *Science*, vol. 319, n° 5868, p. 1374-1377, mars 2008.
- [28] R. P. Turco, J.-X. Zhao, et F. Yu, « A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 25, n° 5, p. 635-638, mars 1998.
- [29] S.-H. Lee *et al.*, « Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere », *Science*, vol. 301, n° 5641, p. 1886-1889, sept. 2003.
- [30] J. Kazil, R. G. Harrison, et E. R. Lovejoy, « Tropospheric New Particle Formation and the Role of Ions », *Space Sci Rev*, vol. 137, n° 1-4, p. 241-255, juin 2008.
- [31] N. S. Shuman, D. E. Hunton, et A. A. Viggiano, « Ambient and Modified Atmospheric Ion Chemistry: From Top to Bottom », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 10, p. 4542-4570, mai 2015.
- [32] R. S. Narcisi, A. D. Bailey, L. E. Wlodyka, et C. R. Philbrick, « Ion composition measurements in the lower ionosphere during the November 1966 and March 1970 solar eclipses », *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, vol. 34, n° 4, p. 647-658, avr. 1972.
- [33] D. Smith et N. G. Adams, « Elementary plasma reactions of environmental interest », in *Plasma Chemistry I*, vol. 89, S. Vepřek et M. Venugopalan, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980, p. 1-43.
- [34] V. Vaida, « Perspective: Water cluster mediated atmospheric chemistry », *J. Chem. Phys.*, vol. 135, n° 2, p. 020901, juill. 2011.
- [35] M. Ehn *et al.*, « Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 17, p. 8513-8530, sept. 2010.
- [36] T. D. Märk et A. W. Castleman, « Experimental Studies on Cluster Ions », in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, vol. 20, Elsevier, 1985, p. 65-172.
- [37] T. D. Märk, « Cluster ions: Production, detection and stability », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 79, n° 1, p. 1-59, oct. 1987.
- [38] H. Haberland, Éd., *Clusters of Atoms and Molecules*, vol. 52. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [39] C. Bréchnignac, P. Houdy, et M. Lahmani, Éd., *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [40] C. E. Klots, « Evaporation from small particles », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 21, p. 5864-5868, oct. 1988.

- [41] F. Gobet *et al.*, « Event-by-Event Analysis of Collision-Induced Cluster-Ion Fragmentation: Sequential Monomer Evaporation versus Fission Reactions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 19, p. 4263-4266, mai 2001.
- [42] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, et S. Ouaskit, « Multiple H₃⁺ fragment production in single collision of fast H_n⁺ clusters with He atoms », *Zeitschrift für Physik D*, p. 53-57, 1995.
- [43] P. M. Mayer et C. Poon, « The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 608-639, juill. 2009.
- [44] K. Gluch *et al.*, « On the kinetic energy release distribution for C₂ evaporation from fullerene ions », *Chemical Physics Letters*, vol. 385, n° 5-6, p. 449-455, févr. 2004.
- [45] G. Bruny, « Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès de dispositif DIAM », *Université Claude Bernard - Lyon I*, p. 154, 2010.
- [46] G. Bruny *et al.*, « A new experimental setup designed for the investigation of irradiation of nanosystems in the gas phase: A high intensity mass-and-energy selected cluster beam », *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, n° 1, p. 013305, janv. 2012.
- [47] O. Meroueh et W. L. Hase, « Energy transfer pathways in the collisional activation of peptides », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 201, n° 1-3, p. 233-244, juill. 2000.
- [48] H. I. Kenttämaa et R. G. Cooks, « Internal energy distributions acquired through collisional activation at low and high energies », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 64, n° 1, p. 79-83, mars 1985.
- [49] U. Saalman et R. Schmidt, « Excitation and relaxation in atom-cluster collisions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 15, p. 3213-3216, avr. 1998.
- [50] R. G. Cooks, « Special feature: Historical. Collision-induced dissociation: Readings and commentary », *J. Mass Spectrom.*, vol. 30, n° 9, p. 1215-1221, sept. 1995.
- [51] P. M. Mayer et C. Poon, « The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 608-639, juill. 2009.
- [52] F. Remacle et R. D. Levine, « An electronic time scale in chemistry », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 103, n° 18, p. 6793-6798, mai 2006.
- [53] V. H. Wysocki, H. I. Kenttämaa, et R. G. Cooks, « Internal energy distributions of isolated ions after activation by various methods », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 75, n° 2, p. 181-208, mars 1987.

- [54] C. Teyssier, « Spectrométrie de masse COINTOF: Conception et d'un analyseur à temps de vol et développement de la méthode d'analyse », *Université Claude Bernard - Lyon I*, p. 236, 2012.
- [55] F. Berthias, « Thermalisation dans une nanogoutte d'eau », *Université Claude Bernard - Lyon I*, p. 190, 2016.
- [56] F. Berthias *et al.*, « Measurement of the velocity of neutral fragments by the “correlated ion and neutral time of flight” method combined with “velocity-map imaging” », *Review of Scientific Instruments*, vol. 88, n° 8, p. 083101, août 2017.
- [57] R. Brun et F. Rademakers, « ROOT — An object oriented data analysis framework », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 389, n° 1-2, p. 81-86, avr. 1997.
- [58] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.
- [59] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964.
- [60] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965.
- [61] A. D. Becke, « A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 2, p. 1372-1377, janv. 1993.
- [62] Y. Zhao et D. G. Truhlar, « The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals », *Theor Chem Account*, vol. 120, n° 1-3, p. 215-241, mai 2008.
- [63] E. G. Hohenstein, S. T. Chill, et C. D. Sherrill, « Assessment of the Performance of the M05–2X and M06–2X Exchange–Correlation Functionals for Noncovalent Interactions in Biomolecules », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, n° 12, p. 1996-2000, déc. 2008.
- [64] J. J. Fifen, M. Nsangou, Z. Dhaouadi, O. Motapon, et N.-E. Jaidane, « Solvation Energies of the Proton in Methanol », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, n° 2, p. 1173-1181, févr. 2013.
- [65] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, et P. V. R. Schleyer, « Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F », *J. Comput. Chem.*, vol. 4, n° 3, p. 294-301, 1983.
- [66] J. W. Ochterski, « Vibrational Analysis in Gaussian », <https://gaussian.com/vib/>, p. 10, 1999.

- [67] J. P. Merrick, D. Moran, et L. Radom, « An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n° 45, p. 11683-11700, nov. 2007.
- [68] J. W. Ochterski, « Thermochemistry in Gaussian », <https://gaussian.com/thermo/>, p. 19, 2000.
- [69] F. Calvo, F. Berthias, L. Feketeová, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, et M. Farizon, « Collision-induced evaporation of water clusters and contribution of momentum transfer », *Eur. Phys. J. D*, vol. 71, n° 5, p. 110, mai 2017.
- [70] M. Marciante et F. Calvo, « Modelling infrared action spectra of protonated water clusters », *Molecular Simulation*, vol. 40, n° 1-3, p. 176-184, janv. 2014.
- [71] L. Ojamäe, I. Shavitt, et S. J. Singer, « Potential models for simulations of the solvated proton in water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 13, p. 5547-5564, oct. 1998.
- [72] W. D. Cornell *et al.*, « A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 19, p. 5179-5197, mai 1995.
- [73] H. Abdoul-Carime *et al.*, « Velocity of a Molecule Evaporated from a Water Nanodroplet: Maxwell–Boltzmann Statistics versus Non-Ergodic Events », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 49, p. 14685-14689, déc. 2015.
- [74] P. Bertier *et al.*, « Energy Dispersion in Pyridinium–Water Nanodroplets upon Irradiation », *ACS Omega*, vol. 7, n° 12, p. 10235-10242, mars 2022.
- [75] S. Weerasinghe et F. G. Amar, « Absolute classical densities of states for very anharmonic systems and applications to the evaporation of rare gas clusters », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 6, p. 4967-4983, mars 1993.
- [76] M. T. Bowers, *Gas Phase Ion Chemistry*. Elsevier, 1979.
- [77] T. Baer et W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press; 1st edition. 1996.
- [78] T. Beyer et D. F. Swinehart, « Algorithm 448: number of multiply-restricted partitions », *Commun. ACM*, vol. 16, n° 6, p. 379, juin 1973.
- [79] J. Laskin et C. Lifshitz, « Kinetic energy release distributions in mass spectrometry », *J. Mass Spectrom.*, vol. 36, n° 5, p. 459-478, mai 2001.
- [80] K. Hansen, *Statistical Physics of Nanoparticles in the Gas Phase*, The Netherlands: Springer. 2013.
- [81] V. Weisskopf, « Statistics and Nuclear Reactions », *Phys. Rev.*, vol. 52, n° 4, p. 295-303, août 1937.

[82] B. R. Eichelberger, T. P. Snow, et V. M. Bierbaum, « Collision rate constants for polarizable ions », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 14, n° 5, p. 501-505, mai 2003.

Chapitre II

Sonder les mécanismes de relaxation post-collisionnelle d'agrégats moléculaires protonés

L'expérience DIAM associée aux modèles théoriques permet d'observer le phénomène de redistribution de l'énergie dans des agrégats protonés. Les mesures sur des agrégats de molécules modèles ont été effectuées, montrant différents comportements. De telles mesures présentent un grand potentiel pour contraindre des modèles théoriques et étudier des phénomènes observables dans l'atmosphère et en environnement astrophysique.

1. Formation d'agrégats protonés par impact d'électrons dans un jet supersonique

1.1. Les différents agrégats produits dans la source de DIAM

Les différents agrégats étudiés sur DIAM depuis sa mise en œuvre correspondent à une sélection spécifique de molécules. Le choix des molécules introduites dans la source est guidé par plusieurs enjeux ; les aspects fondamentaux associés aux caractéristiques des molécules en termes de liaison ou de réactivité mais aussi l'importance de ces systèmes moléculaires dans le contexte de problématiques sociétales associées à l'environnement ou à l'origine du vivant.

La Figure II.1 montre les spectres de masse d'ions et d'agrégats chargés positivement produits dans la source par impact électronique après détente adiabatique du gaz porteur (He) dopé d'une vapeur de molécules d'intérêt. Les spectres de masse sont obtenus par balayage du champ magnétique dont la calibration a été validée notamment par les différentes expériences de dissociation induite par collision (*Collision Induced Dissociation, CID*). Les espèces produites sont simplement chargées et le rapport masse sur charge (m/z) est exprimé en unité de masse atomique (uma). Les spectres, présentés successivement de haut en bas dans la Figure II.1, ont été obtenus en introduisant dans la source de l'eau pure (i) [1, 2], de l'eau deutérée (ii) [2], de la pyridine et de l'eau (iii) [1, 3], du méthanol et de l'eau (iv) [4], du méthanol (v) [4], de la glycine et de l'eau (vi), de la glycine (vii). Différents points de fonctionnement de la source (température 80-140 °C et pression 1-2 bars) ont été testés sans changer significativement les spectres obtenus.

Dans le spectre (i) de la Figure II.1, la série des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ est présentée à partir du dimère d'eau protoné $H^+(H_2O)_2$ (37 uma) jusqu'à l'agrégat protoné contenant 16 molécules d'eau $H^+(H_2O)_{16}$ (289 uma). Dans les conditions d'utilisation de la source, la formation des petits agrégats est privilégiée et l'abondance décroît avec le nombre de molécules dans l'agrégat.

Dans le spectre (ii), obtenu par l'introduction d'eau lourde dans la source, on observe des groupes de pics correspondant à des agrégats complètement deutérés et à des agrégats partiellement deutérés (avec un ou plusieurs atomes d'hydrogène). Au sein d'un groupe, le pic le plus à droite correspond à l'agrégat le plus lourd, l'agrégat complètement deutéré $D^+(D_2O)_n$. Chaque groupe de pics correspond à un nombre donné de molécules dans l'agrégat et la

proportion relative des pics dans un même groupe correspond à un ratio hydrogène/deutérium de 8 % [2].

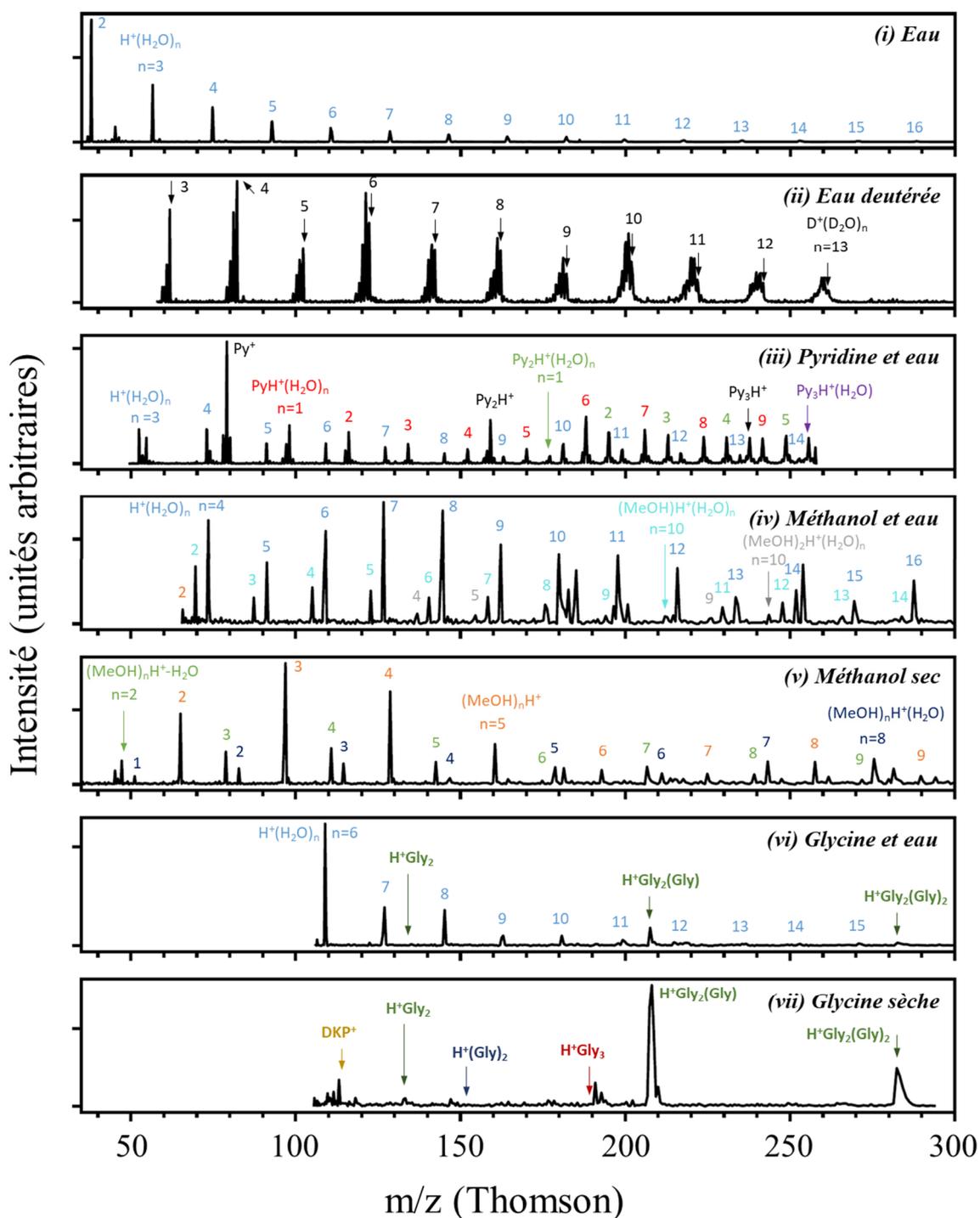


Figure II.1 : Spectres de masse détaillant les ions moléculaires formés dans la source de DIAM entre 2013 et 2021 pour différentes molécules, correspondant successivement de haut en bas à : eau, eau deutérée, pyridine et eau, méthanol et eau, méthanol sec, glycine et eau, glycine sèche.

La série des agrégats d'eau lourde est enregistrée sur ce spectre à partir du tétramère $D^+(D_2O)_3$ (62 uma) jusqu'à l'agrégat contenant 13 molécules d'eau complètement deutérées $D^+(D_2O)_{13}$ (262 uma). Les agrégats d'eau et les agrégats d'eau deutérés ont notamment permis de calibrer le spectromètre de masse [2] et indiquent la résolution en masse (1/187 [1]) obtenue avec le réglage actuel des fentes du spectromètre.

Le même dispositif est utilisé avec un mélange de vapeurs de pyridine et d'eau dans la source (spectre (iii)). La série des agrégats d'eau protonés est observée. On relève la présence de pyridine ionisée (79 uma) qui est l'ion le plus abondant et, de part et d'autre de ce pic, on observe la pyridine protonée, appelée pyridinium (80 uma) et la pyridine ionisée déprotonée (78 uma) [1]. La série des agrégats mixtes formés du pyridinium et d'une ou plusieurs molécules d'eau $PyH^+(H_2O)_n$ est indiquée en rouge à partir de $n = 1$ (98 uma) jusqu'à $n = 9$ (242 uma). Ces agrégats sont observés avec une plus grande abondance que la série des agrégats d'eau purs $H^+(H_2O)_n$ qui est aussi présente dans ce spectre (en bleu, de $n = 3$ (55 uma) jusqu'à $n = 14$ (253 uma)). Par ailleurs, on observe la production du dimère de pyridine protoné Py_2H^+ (159 uma) et du trimère de pyridine protoné Py_3H^+ (238 uma), indiqués en noir sur le spectre. Ces petits agrégats de pyridine sont aussi observés dans des agrégats mixtes : la série $Py_2H^+(H_2O)_n$ est repérée en vert sur le spectre de $n = 1$ (177 uma) jusqu'à $n = 5$ (249 uma) et l'agrégat mixte $Py_3H^+(H_2O)$ (256 uma) est indiqué en violet.

Un mélange de vapeurs de méthanol et d'eau a aussi été introduit dans la source et le spectre de masse des agrégats produits est présenté sur la Figure II.1. On observe une première série d'agrégats protonés contenant une molécule de méthanol et n molécules d'eau $(MeOH)H^+(H_2O)_n$, indiquée en cyan de $n = 2$ (69 uma) jusqu'à $n = 14$ (285 uma). Une seconde série, indiquée en gris, correspond aux agrégats protonés contenant deux molécules de méthanol et n molécules d'eau $(MeOH)_2H^+(H_2O)_n$ de $n = 4$ (137 uma) jusqu'à $n = 10$ (245 uma). Le dimère de méthanol protoné $(MeOH)_2H^+$ (65 uma) est également présent dans le spectre. Les abondances relatives des différentes séries sont liées à la proportion eau/méthanol introduite dans la source. Les mesures ont été aussi réalisées avec du méthanol pur (sans introduire d'eau). Dans le spectre (v) de la Figure II.1, les agrégats protonés de méthanol purs $(MeOH)_nH^+$ sont indiqués en orange, de $n = 2$ (65 uma) jusqu'à $n = 9$ (289 uma). On observe des agrégats contenant une seule molécule d'eau et n molécules de méthanol $(MeOH)_nH^+(H_2O)$, indiqués en bleu foncé, de $n = 1$ (51 uma) jusqu'à $n = 8$ (275 uma). Dans ce spectre, une autre série indiquée en vert apparaît, correspondant à des agrégats mixtes de diméthyléther protoné et de $n-2$ molécules de méthanol, notés $(MeOH)_nH^+-H_2O$, à partir de $n = 2$ (47 uma) jusqu'à $n = 9$

(271 uma). Le diméthyléther protoné ($(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$) est le produit de la réaction entre deux molécules de méthanol par élimination d'une molécule d'eau.

En s'appuyant sur l'ensemble de ces résultats antérieurs, introduire la glycine dans la source présentait un enjeu pour l'étude de la réaction de polymérisation conduisant à la formation de peptides. Les spectres obtenus en introduisant de la glycine et de l'eau (vi) ou seulement de la glycine (vii) sont reportés dans la dernière partie de la Figure II.1 pour comparaison. Les résultats sont détaillés dans le prochain paragraphe.

1.2. Les agrégats mixtes glycine et dipeptide de glycine

Les acides aminés forment un groupe de molécules d'importance biologique et, par contraste avec la pyridine, sont observés dans la composition des aérosols. Leur présence est également reportée dans les gouttelettes d'eau des nuages, dans les gouttes de pluie et dans les brumes. Les acides aminés exercent une influence certaine sur la chimie de l'atmosphère et il est stipulé qu'ils peuvent être des noyaux de nucléation de la glace et peuvent être impliqués dans la formation des nuages. Des recherches sur l'influence des acides aminés sur les molécules d'intérêt atmosphérique ont été menées [5]. L'acide aminé le plus simple et le plus abondamment observé est la glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$). On le trouve dans les aérosols à des concentrations de plusieurs dizaines de ng/m^3 dans divers environnements : rural, maritime et urbain et avec ou sans influence anthropique [6–9].

Au-delà de leur problématique environnementale, les acides aminés sont les briques élémentaires du vivant et l'étude de la formation de liaisons peptidiques entre acides aminés permet d'éclairer une des étapes de l'apparition du vivant. Dans ce contexte, la formation de chaînes peptidiques en conditions abiotiques est étudiée sous différents angles. La formation d'un dipeptide à partir de molécules de glycine a été observée expérimentalement dans une solution aqueuse soumise à de fortes pressions [10], montrant que des molécules complexes ont pu se former de manière abiotique au fond des océans, près des sources chaudes. D'un autre côté, ces molécules complexes ont pu être amenées directement de l'espace. Récemment, la mission Rosetta a permis d'observer la présence de glycine sur une comète dans notre système solaire [11] et des peptides ont également été observés dans des météorites [12]. D'autre part, Gale *et al.* étudient théoriquement la formation abiotique de dipeptides en phase gazeuse et soulignent la possibilité de la formation de ces molécules complexes dans l'atmosphère primitive de la Terre [13].

Sur la Figure II.2 sont reportés les spectres de masse obtenus par détente adiabatique d'une vapeur de glycine (a) ou d'une vapeur de glycine et d'eau (b) dans le dispositif DIAM. Dans les deux spectres, avec ou sans eau, le pic principal observé correspond au dimère mixte, composé du dipeptide de glycine protoné et d'une molécule de glycine $H^+Gly_2(Gly)$ (208 uma). Dans le spectre de masse obtenu à partir de la glycine sèche (a), le dipeptide de glycine protoné H^+Gly_2 (133 uma) est observé avec une abondance relative au pic principal de $H^+Gly_2(Gly)$ de 13 %, et l'agrégat mixte protoné $H^+Gly_2(Gly)_2$ (283 uma) est observé avec une abondance relative de 31 %. Des abondances similaires sont observées pour ces trois espèces protonées lorsque de la vapeur d'eau est ajoutée à la vapeur de glycine dans la source d'agrégats (b).

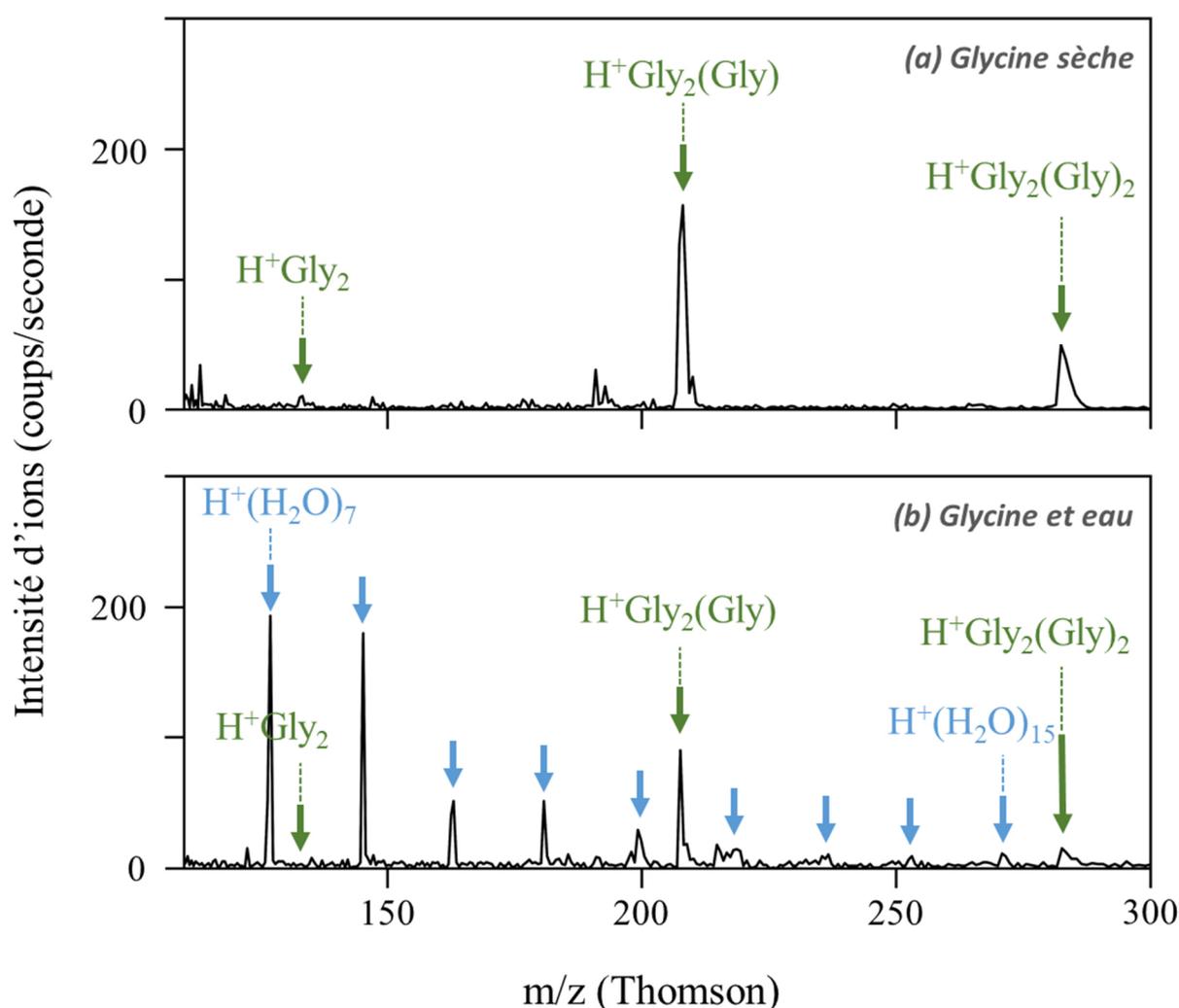


Figure II.2 Spectres de masse des ions protonés produits par impact d'électrons sur un faisceau d'agrégats neutres après la détente adiabatique d'un gaz porteur contenant une vapeur sèche de glycine (a) ou une vapeur de glycine et d'eau (b). Le peptide de glycine protoné H^+Gly_2 et les agrégats mixtes protonés $H^+Gly_2(Gly)_{n=1,2}$ sont indiqués par les flèches vertes. Les agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_{n=7-15}$ sont indiqués par les flèches bleues.

Dans des expériences additionnelles, la série d'agrégats mixtes $\text{H}^+\text{Gly}_2(\text{Gly})_n$ est observée jusqu'à $n = 4$. Dans une moindre abondance, on observe la glycine protonée H^+Gly (75 uma) et le dimère de glycine protoné $\text{H}^+(\text{Gly})_2$ (151 uma). Le 2,5-diketopiperazine (DKP) dans sa forme protonée (115 uma) est aussi observé. Une inspection plus approfondie des spectres de masse révèle également la présence de polypeptides : le tripeptide de glycine protoné (190 uma) et le tétrapeptide de glycine protoné (247 uma). La formation de polypeptides protonés à partir de différents types de source a été observée pour d'autres acides aminés très récemment (β -alanine, sérine et tryptophane). Rousseau *et al.* [14] ont étudié l'irradiation d'agrégats neutres de β -alanine avec des particules alpha (ions He^{2+}) de 30 keV. Dans leur expérience, ils observent l'ionisation des agrégats et la production majeure d'agrégats protonés de β -alanine. Leur étude montre également la formation de polypeptides allant jusqu'au tétramère de β -alanine. Tiefenthaler *et al.* [15] ont étudié des agrégats de tryptophane ou de sérine dans des gouttelettes d'hélium liquide. Nihamkin *et al.* [16] montrent que la pulvérisation avec une source *electrospray* d'une solution de dipeptide de serine, conduit à la formation de tétrapeptides protonés de serine. Leur travail montre aussi que le tétrapeptide protoné est produit après la dissociation induite par collision d'agrégats de dipeptide de serine protonés. Dans la présente expérience, les spectres de masses, obtenus avec et sans eau, contiennent les mêmes agrégats à base de dipeptide de glycine. En particulier, les agrégats mixtes de glycine et d'eau protonés ne sont pas observés lorsque la vapeur d'eau est ajoutée dans la source. Ceci est très différent des expériences effectuées dans des conditions similaires avec la pyridine ou avec le méthanol. Peu d'études expérimentales ont été menées sur les agrégats mixtes de glycine et d'eau. Alonso *et al.* [17], dans un jet supersonique, détectent par spectrométrie rotationnelle la présence de dimères mixtes de glycine et d'eau en faible abondance avec un signal du monomère de glycine qui semble majoritaire dans leur expérience. Par ailleurs, d'autres études produisent des agrégats mixtes en utilisant des techniques très différentes de celle utilisée dans DIAM. Braud *et al.* [18] produisent des agrégats mixtes protonés d'eau et d'impuretés en phase gazeuse dans une chambre et après thermalisation avec un gaz porteur. L'expérience effectuée sur les agrégats protonés de glycine et d'eau porte sur la gamme de masse allant de 200 à 1200 uma et ils observent des agrégats contenant plusieurs molécules d'eau avec une ou plusieurs molécules de glycine. Fischer *et al.* [19] observent le spectre infrarouge des agrégats protonés de glycine et d'eau. Dans leur expérience, la glycine protonée est produite en phase gazeuse par une source *electrospray* puis introduite dans un piège cryogénique. Les agrégats mixtes $\text{GlyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-6}$ sont formés dans le piège en injectant ensuite de la vapeur d'eau. Les agrégats mixtes d'acides aminés et d'eau sont davantage étudiés théoriquement. Notamment, les travaux de Gale *et al.*

[20, 21] portent sur l'effet des molécules d'eau sur la formation des peptides. Leurs calculs de *DFT* montrent que l'ajout de cinq molécules d'eau au dimère de glycine diminue la barrière d'énergie nécessaire à la formation du dipeptide. Leurs études suggèrent que les aérosols atmosphériques ont pu jouer un rôle majeur dans la formation des liaisons peptidiques en conditions abiotiques sur Terre. La molécule de 2,5-diketopiperazine (DKP) protonée a également été observée dans l'expérience DIAM. Le DKP peut être produit par réaction entre deux molécules de glycine mais cette réaction conduit à la fermeture de la chaîne peptidique. Le DKP constitue ce qui est appelé un « *dead end* » car sa formation bloque la possibilité d'un allongement de la chaîne peptidique.

La source d'agrégats de DIAM produit principalement des agrégats moléculaires protonés. La question du rôle du proton dans la formation des agrégats se doit d'être posée et nous a conduit à calculer et comparer les affinités protoniques de ces petits agrégats moléculaires. Les résultats des calculs sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.3. Affinités protoniques des petits agrégats moléculaires protonés

1.3.1. Structures optimisées pour l'état fondamental

L'affinité protonique (AP) d'un système moléculaire M correspond à la variation d'enthalpie de la réaction suivante :



L'affinité protonique dite « adiabatique » que l'on a calculée s'obtient en calculant la différence entre l'énergie de l'état fondamental de MH^+ et l'énergie de l'état fondamental de M et de H^+ . Pour cela, on optimise la structure des systèmes moléculaires M et MH^+ au même niveau de théorie. Nous avons utilisé principalement la méthode de *DFT* M06-2X avec le *basis set* 6-311++G(2df,p). La méthode B3LYP avec le *basis set* 6-311++G(2df,p) a été utilisée pour des comparaisons avec des résultats de la littérature. Pour toutes les structures, les fréquences sont calculées afin de s'assurer qu'il s'agisse bien d'un minimum d'énergie puis les énergies de point zéro (*ZPE*) sont obtenues en corrigeant les fréquences par un facteur d'échelle de 0,9663 pour M06-2X/6-311++G(2df,p) et de 0,9895 pour B3LYP/6-311++G(2df,p) [22].

Les structures des états fondamentaux optimisées en M06-2X/6-311++G(2df,p) des espèces neutres et protonées associées aux expériences avec la glycine – la glycine, le dipeptide

de glycine, le tripeptide de glycine, le dimère de glycine, le dimère mixte de glycine et de dipeptide de glycine, le DKP – sont présentées dans la Figure II.3.

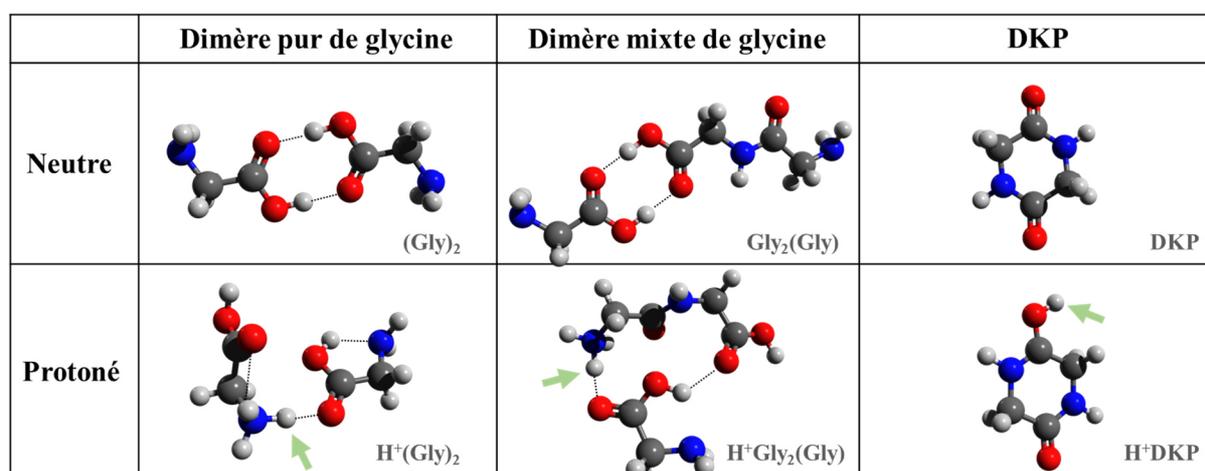
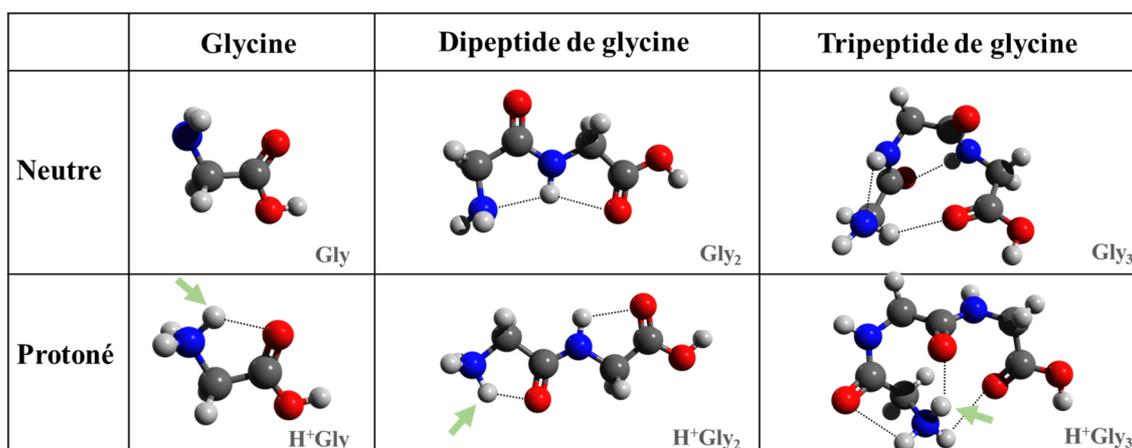


Figure II.3 : Structures des états fondamentaux des espèces étudiées dans DIAM calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Les espèces neutres sont sur la première ligne et les espèces protonées sur la deuxième ligne. La flèche verte indique la position du proton. DKP est l'abréviation de 2,5-diketopiperazine.

Les structures d'autres systèmes d'intérêt – l'eau, la pyridine, le méthanol, le diméthyléther – ainsi que les distances interatomiques associées à ces calculs sont présentées dans l'Annexe II.1. À notre connaissance, le dimère mixte de glycine et de dipeptide de glycine H⁺Gly₂(Gly) n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure. Nous avons, par conséquent, comme première étape pour l'optimisation, imaginé des structures à partir des résultats disponibles dans la littérature pour les dimères purs. Plusieurs conformères du dimère mixte protoné ont été calculés et sont présentés en Annexe II.2. Pour les autres espèces étudiées ici, nous avons la possibilité de nous appuyer sur des résultats disponibles dans la littérature avec différents niveaux de théorie.

Dans la Figure II.3, la position du proton est indiquée par une flèche verte. Comme on peut le voir, le site préférentiel du proton dans les molécules à base de glycine se trouve sur l'azote en bout de chaîne. En revanche, on peut garder à l'esprit que ces structures sont calculées à 0 K. Il y a possibilité d'optimiser différents conformères où le proton peut se trouver à différents endroits.

Dans les agrégats protonés, on observe que le proton participe aux liaisons intermoléculaires et que les structures sont significativement différentes. L'ensemble des résultats est présenté dans l'Annexe II.1. Le dimère de glycine et le dimère de glycine protoné sont présentés dans la Figure II.4 à titre d'exemple. La distance obtenue pour la liaison formée par le proton (1,556 Å) dans le dimère protoné est inférieure à celle calculée pour les liaisons hydrogène dans l'agrégat neutre (1,643 Å). Cet effet est encore plus important dans les agrégats d'eau. Dans le trimère d'eau par exemple, les liaisons hydrogène dans l'agrégat neutre correspondent à des distances égales à 1,892 et 1,912 Å alors que la distance est réduite à 1,415 Å dans les agrégats protonés.

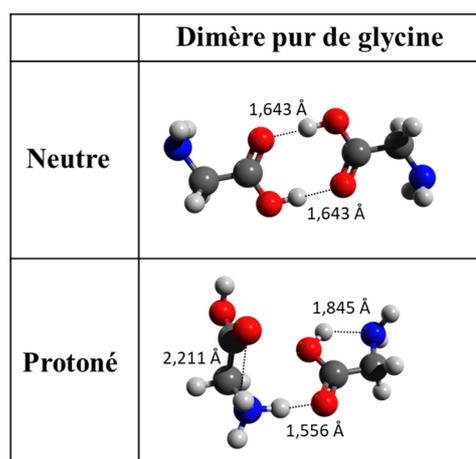


Figure II.4 : Distances calculées pour les différentes liaisons hydrogène mises en jeu dans l'état fondamental du dimère de glycine neutre et du dimère de glycine protoné. Calculs DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p).

On peut noter que dans ces calculs l'énergie de liaison du dimère pur de glycine (1,33 eV) est similaire à l'énergie de liaison du dimère mixte de glycine et dipeptide de glycine (1,30 eV). Bien que différent, ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus par Price *et al.* [23] pour différents dimères purs d'acides aminés. Ils ont remarqué que l'énergie de liaison est similaire pour ces différents dimères, même si l'affinité protonique des espèces en jeu est différente.

1.3.2. Affinités protoniques calculées

Dans la Figure II.5 sont présentés les résultats des calculs d'affinité protonique pour les différents systèmes moléculaires associés à la glycine. L'affinité protonique est calculée en M06-2X/6-311++G(2df,p) à 0, 100 et 298,15 K en utilisant les structures présentées précédemment et en B3LYP/6-311++G(2df,p) à 0 K, les structures étant optimisées dans ce niveau de théorie. Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau II.1 avec celles calculées pour la pyridine, le méthanol, le diméthyléther et les agrégats d'eau. Quand on compare les deux niveaux de théorie à la même température (0 K), B3LYP donne des affinités protoniques plus grandes que M06-2X pour la glycine, le dipeptide de glycine et le dimère pur et des affinités protoniques plus petites pour le tripeptide de glycine, le dimère mixte et le DKP. Dans les calculs M06-2X, on observe que l'affinité protonique augmente systématiquement quand la température augmente. Ceci est aussi observé pour la pyridine, le méthanol et les agrégats d'eau (cf Tableau II.1).

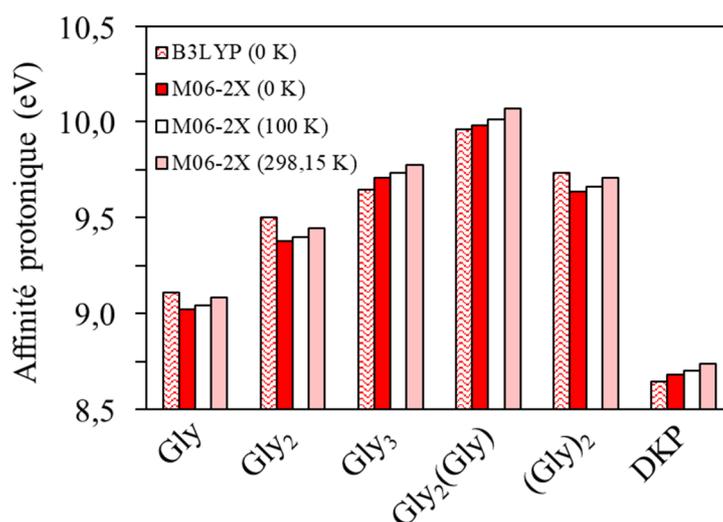


Figure II.5 : Affinités protoniques de la glycine et de ses produits de réactions obtenues par des calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant différentes théories : B3LYP/6-311++G(2df,p) à 0 K, M06-2X/6-311++G(2df,p) à 0 K, à 100 K et à 298,15 K.

Le Tableau II.1 montre les résultats des calculs d'énergie effectués sur chaque espèce neutre et protonée en utilisant M06-2X/6-311++G(2df,p). Les colonnes indiquent les valeurs d'énergie électronique, d'énergie de point zéro (ZPE, corrigé par le facteur d'échelle) et d'énergie thermique. L'énergie totale à 0 K est la somme de l'énergie électronique et du ZPE comme indiqué dans le Chapitre I (§ 2.3.1). Les énergies thermiques à 100 K et à 298,15 K sont détaillées en deux colonnes : la contribution vibrationnelle ainsi que les contributions

rotationnelle et translationnelle sommées. Ces deux dernières sont égales pour toutes les molécules et ne dépendent que de la température. À 298,15 K, la contribution rotation+translation est de 77,1 meV (3kT, où k est la constante de Boltzmann) et elle constitue la majorité de l'énergie thermique pour l'eau, le dimère d'eau, le méthanol, la pyridine et la glycine. Dans le cas extrême du dimère mixte de glycine neutre, l'énergie de vibration (381,1 meV) est grande comparée à l'énergie de rotation et de translation (77,1 meV). À 100 K, pour le dimère mixte de glycine neutre, cette énergie tombe à 59,3 meV mais reste supérieure à l'énergie de rotation et de translation à cette température (25,9 meV). La correction du facteur d'échelle à l'énergie thermique est négligeable [24], donc les énergies thermiques prises en compte dans le calcul des affinités protoniques à 100 et 298,15 K ne sont pas corrigées du facteur d'échelle.

L'affinité protonique pour chaque couple d'espèce neutre/protonée est aussi indiquée en dernière colonne.

Energies M062-2X/6-311++G(2df,p)										
Espèce	E_{elec} (eV)	E_{ZP} corrigée (eV)	E_{tot} à 0 K (eV)	$E_{thermique}$ (100 K)		$E_{thermique}$ (298,15 K)		AP (eV)		
				E_{vib} (meV)	E_r+E_t (meV)	E_{vib} (meV)	E_r+E_t (meV)	0 K	100 K	298,15 K
H₂O	-2079,5775	0,5680	-2079,0095	1,9E-08	25,9	0,1	77,1	7,0872	7,1087	7,1490
H₃O⁺	-2087,0032	0,9066	-2086,0966	1,4E-03	25,9	2,5	77,1			
(H₂O)₂	-4159,4152	1,2421	-4158,1731	6,2	25,9	73,6	77,1	8,5125	8,5382	8,5978
H⁺(H₂O)₂	-4168,2034	1,5178	-4166,6856	2,0	25,9	52,6	77,1			
(H₂O)₃	-6239,5525	1,9488	-6237,6036	7,8	25,9	121,8	77,1	9,0453	9,0620	9,0988
H⁺(H₂O)₃	-6248,8450	2,1961	-6246,6489	12,6	25,9	132,5	77,1			
MeOH	-3148,6116	1,3645	-3147,2471	0,3	25,9	12,4	77,1	7,7056	7,7265	7,7614
H⁺MeOH	-3156,6536	1,7009	-3154,9527	0,9	25,9	20,8	77,1			
DME	-4217,8329	2,1188	-4215,7142	2,1	25,9	39,0	77,1	8,0661	8,0855	8,1173
H⁺DME	-4226,2439	2,4636	-4223,7803	4,3	25,9	52,1	77,1			
Py	-6755,2877	2,3495	-6752,9382	0,3	25,9	38,3	77,1	9,5095	9,5310	9,5713
H⁺Py	-6765,1706	2,7229	-6762,4477	0,3	25,9	40,7	77,1			
Gly	-7739,5396	2,1177	-7737,4219	7,2	25,9	76,6	77,1	9,0197	9,0406	9,0851
H⁺Gly	-7748,9391	2,4975	-7746,4416	7,9	25,9	75,5	77,1			
Gly₂	-13399,6887	3,6052	-13396,0836	23,0	25,9	187,1	77,1	9,3773	9,4002	9,4457
H⁺Gly₂	-13409,4330	3,9722	-13405,4608	21,6	25,9	182,9	77,1			
Gly₃	-19059,9988	5,1281	-19054,8707	34,1	25,9	281,1	77,1	9,7085	9,7348	9,7734
H⁺Gly₃	-19070,0798	5,5006	-19064,5792	29,3	25,9	280,4	77,1			
Gly₂(Gly)	-21139,9034	5,7466	-21134,1567	59,3	25,9	381,1	77,1	9,9835	10,0150	10,0695
H⁺Gly₂(Gly)	-21150,2821	6,1418	-21144,1402	49,3	25,9	359,3	77,1			
(Gly)₂	-15479,8185	4,2777	-15475,5408	37,4	25,9	257,8	77,1	9,6378	9,6606	9,7106
H⁺(Gly)₂	-15489,8283	4,6497	-15485,1786	36,1	25,9	249,2	77,1			
DKP	-11319,7294	2,9122	-11316,8171	11,8	25,9	115,9	77,1	8,6814	8,7018	8,7395
H⁺DKP	-11328,7515	3,2530	-11325,4985	12,9	25,9	122,0	77,1			

Tableau II.1 : Energies calculées en M06-2X/6-311++G(2df,p) pour les espèces neutres et protonées étudiées dans DIAM. E_{elec} est l'énergie électronique, E_{ZP} est l'énergie de point zéro corrigée par le facteur d'échelle de la méthode. E_{tot} est la somme de E_{elec} et E_{ZP} . La valeur de l'énergie thermique ($E_{thermique}$) est indiquée ici pour 100 K et pour 298,15 K et correspond à la somme de l'énergie vibrationnelle moyenne (E_{vib}), l'énergie de rotation autour du centre de masse (E_r) et l'énergie de translation du centre de masse (E_t). L'affinité protonique (AP) à 0, 100 et 298,15 K est indiquée sur la dernière colonne. DME est l'abréviation de diméthyléther.

Quand on compare les affinités protoniques des différents systèmes moléculaires étudiés ici, on constate que le tripeptide a une affinité protonique plus grande (9,71 eV en M06-2X, 0 K) comparée au dipeptide (9,38 eV) et tous les deux ont une affinité protonique plus grande que la glycine (9,02 eV). De plus, l'affinité protonique du dimère de glycine pur (9,64 eV) se situe entre celle du dipeptide et du tripeptide. Il est intéressant de voir que le dimère mixte a la plus grande affinité protonique (9,98 eV). Le DKP quant à lui a l'affinité protonique la plus faible de toutes les espèces présentées dans la Figure II.5 (8,68 eV). On notera que l'allure d'ensemble de la Figure II.5 n'est pas modifiée significativement avec le changement de température ou par le changement de méthode. Concernant les autres espèces, on notera que l'affinité protonique de la pyridine est du même ordre que celle de la glycine et des espèces associées à la glycine. L'affinité protonique de l'eau et du méthanol sont nettement plus faibles. On relèvera, cependant, que l'affinité protonique des agrégats d'eau croît avec le nombre de molécules dans l'agrégat.

1.3.3. Comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature

Les études d'affinité protonique de la glycine et de ses peptides sont nombreuses dans la littérature. Les valeurs d'affinité protonique calculées au niveau théorique M06-2X/6-311++G(2df,p) à 298,15 K peuvent être comparées avec les résultats obtenus par différentes méthodes de chimie quantique. La comparaison est présentée d'une manière graphique dans la Figure II.6. Les valeurs sont reportées dans un tableau présenté dans l'Annexe II.3. La majorité des résultats publiés dans la littérature prend en compte l'énergie thermique à 298,15 K. Cependant, comme indiqué sur la Figure II.6, certaines références donnent uniquement la valeur à 0 K.

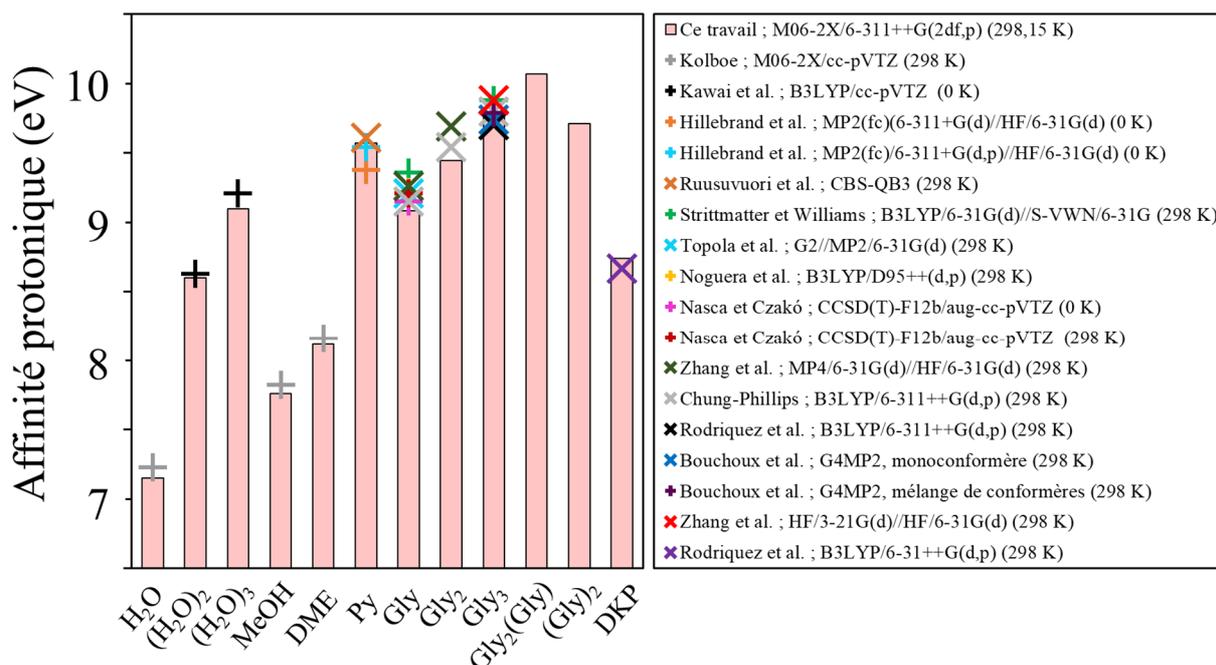


Figure II.6 : Affinités protoniques calculées en DFT des espèces étudiées dans DIAM (barres roses), comparées aux valeurs d'affinité protonique calculées avec divers niveaux de théorie *ab initio* ou DFT de la littérature (croix en couleur) pour l'eau et les agrégats d'eau ((H₂O)_{n=1-3}) [25, 26], la pyridine (Py) [27, 28], le méthanol (MeOH) et diméthyléther (DME) [25], la glycine (Gly) [29–33], le dipeptide de glycine (Gly₂) [24, 32], le tripeptide de glycine (Gly₃) [30, 32, 34–36] et le 2,5-diketopiperazine (DKP) [37].

Pour l'eau et le méthanol, nos résultats sont en bon accord avec ceux calculés par Kolboe *et al.* [25] : les valeurs qu'ils ont obtenues en M06-2X/cc-pVTZ sont supérieures d'environ 0,1 eV à celles calculées avec M06-2X (298,15 K). Concernant les agrégats d'eau, les affinités protoniques, estimées en B3LYP/cc-pVTZ (0 K) par Kawai *et al.* [26], sont également en bon accord avec nos résultats M06-2X (298,15 K). Les affinités protoniques de la pyridine évaluées par différentes méthodes de chimie quantique (MP2 et CBS-QB3) [27, 28] encadrent bien nos résultats. Pour ce qui est de la glycine, les nombreuses estimations théoriques (B3LYP, G2, MP4, CCSD(T)) [29–33] donnent une affinité protonique qui s'accorde autour de la valeur (9,235 ± 0,08) eV. La valeur que nous avons obtenue avec M06-2X est légèrement plus faible (9,09 eV). Parmi les deux résultats disponibles pour le dipeptide de glycine (MP4, B3LYP) [24, 32], la valeur la plus récente a été calculée par Chung-Phillips *et al.* en utilisant B3LYP/6-311++G(d,p). Elle est supérieure de 0,09 eV à notre valeur M06-2X. Les nombreuses études faites sur le tripeptide de glycine [30, 32, 34–36] encadrent parfaitement la valeur M06-2X et la valeur calculée par Bouchoux *et al.* en G4MP2 est inférieure de seulement 0,03 eV. De même, la valeur d'affinité protonique du DKP calculée en M06-2X est en bon accord avec la valeur obtenue par Rodriguez *et al.* [37] avec la méthode BL3YP/6-31++G(d,p).

Des écarts de l'ordre de 0,1 eV (erreur de quelques pourcents sur la valeur d'affinité protonique) sont observés ici entre le niveau de théorie M06-2X et d'autres résultats théoriques. Ces écarts mineurs ont été également soulignés par Kolboe *et al.* [25] en comparant des résultats au niveau de théorie M06-2X par rapport à ceux obtenus avec d'autres méthodes de chimie quantique de haute précision. De plus, M06-2X nécessite beaucoup moins de ressources de calculs, justifiant ainsi son utilisation dans ce travail. L'affinité protonique obtenue avec B3LYP (0 K) est présentée en Annexe II.3 et les valeurs sont aussi en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Les affinités protoniques sont aussi mesurées par différentes méthodes expérimentales. La Figure II.7 présente ces différentes valeurs expérimentales d'affinité protonique disponibles dans la littérature indiquées sur l'histogramme des valeurs d'affinité protonique calculées par M06-2X/6-311++G(2df,p) à 298,15 K. Parmi les différentes méthodes de mesure d'affinité protonique, la « méthode cinétique », proposée par Cooks en 1976 [38, 39], mesure l'affinité protonique à partir de la compétition entre la formation de AH^+ et la formation de BH^+ par dissociation d'un dimère protoné ABH^+ . Le rapport de l'abondance des deux espèces est relié au rapport des affinités protoniques. Pour les peptides, Fenselau *et al.* [40] proposent la « méthode cinétique étendue » qui prend en compte les effets entropiques. La « méthode de *bracketing* » [41] consiste à piéger deux espèces pendant plusieurs dizaines de secondes. L'ion qui a capturé le proton est identifié par sa fréquence cyclotron.

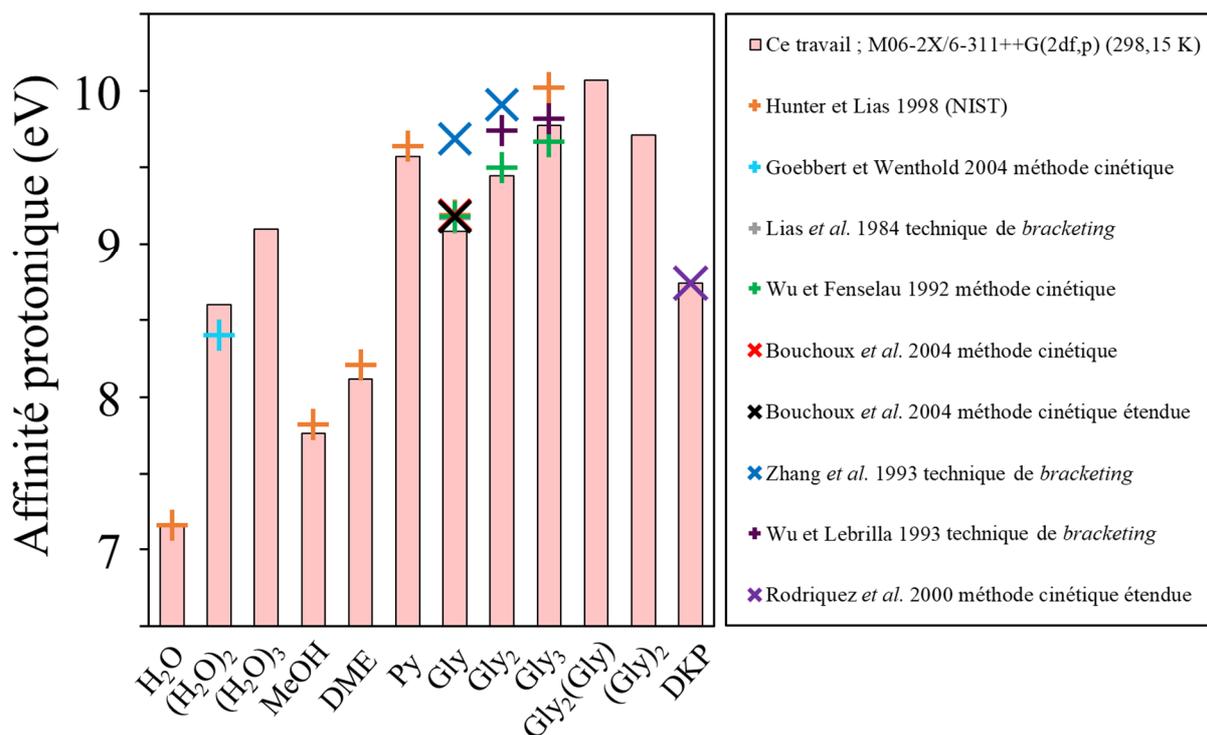


Figure II.7 : Affinités protoniques calculées en DFT des espèces étudiées dans DIAM (barres roses) comparées aux valeurs d'affinité protonique mesurées (croix en couleur) pour l'eau (H₂O) [42], le dimère d'eau ((H₂O)₂) [43], le méthanol (MeOH) [42], le diméthyléther (DME) [42], la pyridine (Py) [42], la glycine (Gly) [42, 44–46], le dipeptide de glycine (Gly₂) [45, 47, 48], le tripeptide de glycine (Gly₃) [42, 47, 48] et le 2,5-diketopiperazine (DKP) [37].

Les affinités protoniques de l'eau, du méthanol et de la pyridine ont été mesurées par Hunter et Lias [42] et intégrées dans la base de données *National Institute of Standards and Technology* (NIST). L'accord entre la mesure et M06-2X (298,15 K) est très bon : la mesure est supérieure de 0,01 eV pour l'eau, de 0,06 eV pour le méthanol, de 0,09 eV pour le diméthyléther et de 0,07 eV pour la pyridine. La mesure de l'affinité protonique du dimère d'eau [43] donne une valeur inférieure de 0,20 eV comparée à l'affinité protonique calculée en M06-2X.

Les mesures de l'affinité protonique de la glycine [42, 44–46] sont supérieures à la valeur théorique calculée ici, l'écart est d'environ 0,1 eV. Les valeurs d'affinité protonique pour le dipeptide sont très éparées dans la littérature [45, 47, 48]. L'affinité protonique mesurée par méthode cinétique par Wu et Fenseleau (9,50 eV) est en bon accord avec notre calcul (9,45 eV) tandis que les méthodes de *bracketing* mesurent une affinité protonique significativement plus élevée (9,74 et 9,91 eV). Les valeurs d'affinité protonique du tripeptide de glycine sont aussi assez éparées [42, 47, 48] mais les mesures encadrent bien la valeur calculée (9,77 eV). La valeur d'affinité protonique mesurée du DKP [37] est identique à la valeur calculée (8,74 eV).

De manière similaire à la comparaison avec les calculs de la littérature, M06-2X est en bon accord avec les valeurs expérimentales des affinités protoniques. Les valeurs théoriques que donnent M06-2X sont souvent inférieures de moins de 0,1 eV par rapport aux mesures. Les mesures de la littérature effectuées sur le dipeptide de glycine et le tripeptide de glycine ne permettent pas de s'accorder sur une valeur d'affinité protonique avec une précision inférieure à 0,2 eV et le résultat de M06-2X est contenu dans cette gamme d'incertitude. Il faut aussi noter que l'affinité protonique théorique, calculée ici avec l'état fondamental, ne permet pas de rendre compte de la diversité des conformères présents dans les conditions de la mesure, à 298,15 K. Les travaux théoriques les plus récents calculent l'affinité protonique par un mélange de conformères et cela augmente la valeur d'environ 0,05 eV [33, 34] et améliore l'accord avec les valeurs expérimentales. L'approximation du conformère unique utilisée ici permet néanmoins d'avoir des résultats précis en un temps limité et reste pertinente dans les conditions du milieu interstellaire où les températures sont de l'ordre de la dizaine de Kelvins et dans les conditions de la source de DIAM où la température des espèces est d'approximativement de 100 K.

1.3.4. Comparaison des différentes grandeurs énergétiques calculées

La Figure II.8 présente l'histogramme des différentes énergies calculées en M06-2X/6-311++G(2df,p) pour les états fondamentaux des espèces neutres et protonées étudiées dans DIAM. Les valeurs sont reportées dans le Tableau II.1. La Figure II.8 comprend deux axes verticaux distincts. Sur l'axe du haut (en eV) sont reportées l'énergie thermique de chaque espèce, à 298,15 K et à 100 K, et l'énergie de point zéro réduite d'un facteur 10. Sur l'axe du bas (en keV) est reportée l'énergie totale de chaque espèce. En général, on observe que l'énergie totale (E_{tot}) (énergie électronique (E_{elec}) plus ZPE) augmente avec le nombre d'électrons dans le système. Ceci n'est pas le cas avec la glycine (40 électrons) qui est plus stable que la pyridine (42 électrons) car ses atomes plus électronégatifs donnent des liaisons covalentes plus fortes (glycine : $E_{\text{elec}} = -7,740$ keV ; pyridine : $E_{\text{elec}} = -6,755$ keV).

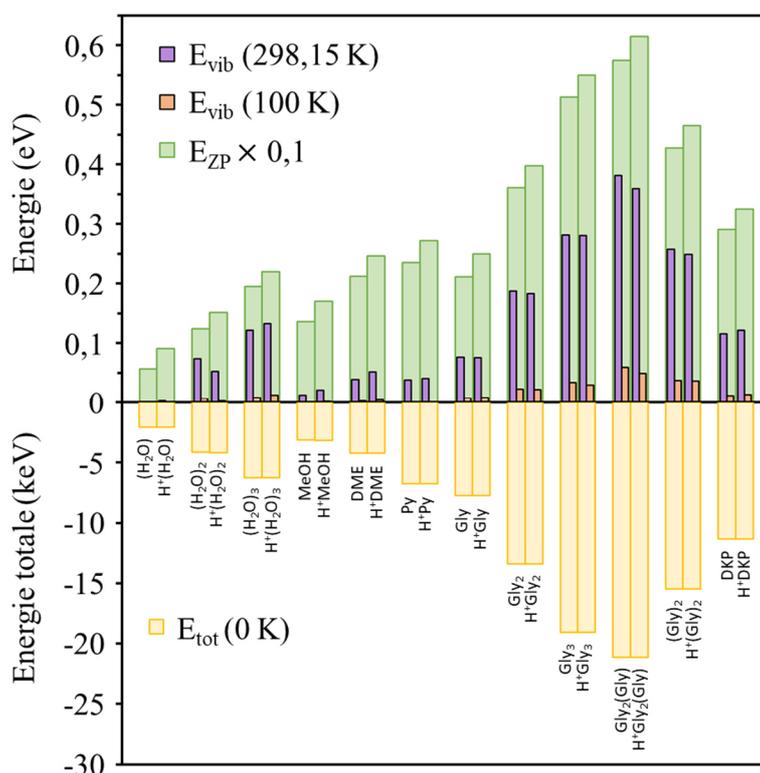


Figure II.8 : Valeurs d'énergie calculées en M06-2X/6-311++G(2df,p) pour les états fondamentaux des différentes espèces neutres et protonées étudiées dans DIAM. Dans l'histogramme du haut, sont tracées l'énergie de vibration E_{vib} calculée à 298,15 K (en violet) et à 100 K (en orange) et l'énergie de point zéro E_{ZP} (en vert) avec un coefficient de 0,1. En bas et sur une autre échelle, sont reportées les énergies potentielles totales des espèces sont tracées, comprenant l'énergie électronique (négative) et l'énergie de point zéro (positive).

Les différences de ZPE d'une espèce moléculaire à une autre proviennent du nombre de fréquences propres (lié au nombre) d'atomes et de la valeur de ces fréquences propres. Par exemple, le dimère mixte de glycine protoné a un grand ZPE (6,14 eV) comparé à celui de la molécule d'eau protonée (0,91 eV). On remarque que le ZPE du méthanol (1,36 eV) est plus grand que celui du dimère d'eau (1,24 eV) alors que ces deux systèmes ont le même nombre de fréquences propres. Ceci est dû aux liaisons covalentes du méthanol qui sont associées à des fréquences plus élevées que les liaisons entre molécules dans le dimère d'eau. De même, le ZPE de la pyridine neutre (2,35 eV) est plus faible que celui de la glycine protonée (2,50 eV) alors que ces deux systèmes ont aussi le même nombre de fréquences propres. Les liaisons très polarisées de la glycine, comme O-H et N-H, sont associées à des fréquences plus faibles que les liaisons C-C et C-H de la pyridine.

L'énergie de vibration est de l'ordre de 20 meV à 100 K. Cette température est celle estimée pour des agrégats formés dans la source [49]. L'énergie thermique à température

standard (298,15 K) est de l'ordre de 0,1 eV pour les espèces étudiées ici. Elle est toujours inférieure d'au moins un ordre de grandeur à l'énergie de point zéro.

Parmi les systèmes moléculaires étudiés ici, ceux qui contiennent le plus d'atomes ($\text{Gly}_2(\text{Gly})$, Gly_3 , $(\text{Gly})_2$, etc.) ont des énergies totales, des énergies de point zéro, et des énergies thermiques plus grandes (en valeur absolue) que les systèmes de plus petite taille (H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, MeOH , etc.). Cela reflète, d'une certaine manière, les différences d'espace de phase accessible d'une espèce à l'autre. On notera que ces résultats sur les grandeurs énergétiques sont présentés dans la Figure II.8 d'une manière identique à celle utilisée pour les affinités protoniques (Figure II.6 et Figure II.7). La courbe en cloche obtenue, pour l'énergie de vibration par exemple, a une forme analogue à celle obtenue pour les valeurs d'affinité protonique.

Quand on compare, pour une espèce donnée, les résultats obtenus pour l'espèce neutre et ceux obtenus pour l'espèce protonée, l'énergie totale est systématiquement plus grande (en valeur absolue) pour l'espèce protonée. La différence, de l'ordre de quelques eV, n'apparaît pas sur la Figure II.8 compte tenu de l'échelle. De même, le *ZPE* est toujours plus important quand l'espèce est protonée car la présence du proton ajoute trois modes de vibration. Par exemple, l'eau protonée a un *ZPE* (0,91 eV) plus grand que l'eau neutre (0,57 eV). Par contre, l'énergie de vibration présente des comportements moins systématiques. À 298,15 K, l'énergie de vibration est plus faible dans les espèces neutres comme H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_3$, MeOH , Py et DKP tandis qu'elle est plus faible dans l'espèce protonée pour les systèmes moléculaires $(\text{H}_2\text{O})_2$, Gly , Gly_2 , Gly_3 , $\text{Gly}_2(\text{Gly})$ et $(\text{Gly})_2$. La variation d'énergie thermique est reliée aux valeurs des fréquences propres. Pour l'eau, le méthanol et le DKP , les liaisons covalentes de l'atome d'oxygène sont affaiblies par la présence du proton, ce qui a pour effet de diminuer les fréquences propres et d'augmenter l'énergie de vibration. D'une manière analogue, dans la glycine, la présence du proton à proximité de l'atome d'azote tend à augmenter l'énergie de vibration de la glycine protonée à 100 K. Mais, le proton crée aussi une nouvelle liaison avec l'oxygène ce qui augmente certaines fréquences propres et provoque un effet inverse. Ces fréquences ne sont pas peuplées à 100 K. Par contre, à 298,15 K, l'impact de cette nouvelle liaison se traduit par une énergie de vibration plus faible pour l'espèce protonée. Pour les autres espèces dérivées de la glycine, à 298,15 et 100 K, l'ajout du proton renforce globalement les liaisons et diminue l'énergie de vibration. Ce phénomène est particulièrement visible dans le dimère d'eau et les agrégats de glycine où l'ajout du proton renforce les liaisons hydrogènes entre les deux molécules, diminuant ainsi significativement l'énergie de vibration à une température donnée.

1.3.5. Affinités protoniques et formation des agrégats dans la source

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté la production d'agrégats protonés dans la source de DIAM pour différentes molécules d'intérêt introduites dans la source avec de l'eau – pour la pyridine, le méthanol, et la glycine – ou sans eau – pour le méthanol et la glycine.

En présence d'eau on observe, avec la pyridine, les agrégats d'eau protonés, les petits agrégats de pyridine protonés du monomère au trimère et les agrégats mixtes constitués d'un pyridinium ou d'un dimère de pyridine protoné ou d'un trimère et d'un certain nombre de molécules d'eau. Dans le cas du méthanol, on observe les agrégats d'eau, les agrégats mixtes composés d'un méthanol protoné ou d'un dimère de méthanol protoné et d'un certain nombre de molécules d'eau. Dans le cas de la glycine, en présence d'eau, on observe les agrégats d'eau mais on n'observe pas d'agrégats mixtes glycine protonés et molécules d'eau. Les agrégats d'eau dominant et la présence de glycine dans la source conduit à la formation d'agrégats mixtes composés d'un dipeptide et de plusieurs molécules de glycine. Sans introduire d'eau dans la source, le spectre est dominé par ces mêmes complexes mixtes dipeptide et molécules de glycine. On observe, dans une moindre abondance, le dimère de glycine et d'autres produits de réaction entre des molécules de glycine : le tripeptide protoné et le DKP protoné.

Dans le cas du méthanol, lorsque l'on n'introduit pas d'eau dans la source, le spectre est dominé par les agrégats de méthanol protonés. Dans une moindre abondance, on observe la production d'agrégats mixtes de diméthyléther protonés et un certain nombre de molécules de méthanol. On observe aussi des agrégats mixtes composés de l'ion hydronium et un certain nombre de molécules de méthanol. On notera que la présence d'eau peut être due à l'eau éliminée par la réaction de formation du diméthyléther mais la présence de traces d'eau dans la source ne peut être exclue. On observe ainsi la production de différentes séries d'agrégats moléculaires protonés, que l'on peut rapprocher des résultats obtenus pour l'affinité protonique des différentes espèces. Soulignons, dans un premier temps, que le dimère mixte dipeptide-glycine présente l'affinité protonique la plus grande de toutes les espèces calculées. Or, dans le spectre de masse de production d'agrégats en présence de glycine dans la source, c'est la série d'agrégats mixtes dipeptide protoné et molécules de glycines qui domine, le dimère étant l'espèce la plus abondante. Le dimère pur de glycine est observé mais, comparativement, avec une abondance très faible.

Différemment, dans le cas du méthanol sans présence d'eau, les agrégats de méthanol protonés dominant largement le spectre. Mais comme dans le cas de la glycine, on observe

l'agrégat mixte formé du diméthyléther protoné et de molécules de méthanol. On notera que la différence d'affinité protonique entre le diméthyléther et le méthanol est similaire à celle entre le dipeptide de glycine et la molécule de glycine. Or, on peut souligner que, contrairement au cas de la glycine, les agrégats de méthanol purs sont produits plus abondamment que les agrégats mixtes composés de diméthyléther protoné et un certain nombre de molécules de méthanol. Ainsi, on peut en conclure que ce n'est pas seulement la différence d'affinité protonique qui est à prendre en compte mais aussi la valeur absolue. Les affinités du couple glycine et dipeptide de glycine sont nettement supérieures à celles du couple méthanol et diméthyléther. On peut s'interroger sur d'autres facteurs liés à l'espace de phase accessible dans ces situations manifestement hors équilibre où se forment ces agrégats.

On pourra aussi relever la grande différence d'affinité protonique entre l'eau, le méthanol et le diméthyléther. Cependant, des agrégats mixtes hydronium-méthanol sont observés dans des proportions proches de celles des agrégats de diméthyléther et méthanol alors qu'ils sont produits dans des conditions où seulement des traces d'eau sont possiblement présentes dans la source.

Dans le cas de la glycine, en présence d'eau dans la source, les agrégats mixtes de glycine et d'eau ne sont pas observés comparativement aux agrégats composés de dipeptide de glycine et de glycine. L'affinité protonique du dimère mixte glycine et eau, reportée dans l'Annexe II.4, est de 9,42 eV (*DFT* M06-2X/6-311++G(2df,p), 0 K), ce qui est inférieur à l'affinité protonique du dimère pur de glycine (AP = 9,64 eV) et *a fortiori*, à l'affinité protonique du dimère mixte dipeptide de glycine et molécule de glycine (AP = 9,98 eV).

En présence d'eau, il est à souligner que l'on observe systématiquement la série d'agrégats d'eau purs pour toutes les molécules d'intérêt. On notera que l'affinité de l'eau croît avec le nombre de molécules (H_2O : 7,09 eV, $(\text{H}_2\text{O})_2$: 8,51 eV, $(\text{H}_2\text{O})_3$: 9,05 eV, $(\text{H}_2\text{O})_4$: 9,39 eV, $(\text{H}_2\text{O})_5$: 9,60 eV, *bulk water* : 11,7 eV [26, 50–52]). Ainsi, à partir de 5 molécules d'eau, elle est plus grande que celle de la pyridine (AP = 9,51 eV). On notera que l'on observe les petits agrégats de pyridine protonés, ainsi que ces petits agrégats formant, avec des molécules d'eau, de petits agrégats mixtes. Là encore, ces résultats montrent que la valeur de l'affinité protonique n'est pas le seul critère à prendre en compte et que les caractéristiques de l'espace de phase accessible lors de la formation des agrégats peuvent avoir une influence.

Dans le cas du méthanol en présence d'eau, les agrégats de méthanol purs disparaissent au profit d'agrégats mixtes composés d'un méthanol protoné ou d'un dimère de méthanol protoné et d'un certain nombre de molécules d'eau. Les agrégats d'eau dominent le spectre de production dans ce cas, les agrégats mixtes méthanol et eau étant néanmoins produits dans une relative

abondance. Ceci est différent de ce qui est observé avec la glycine où, dans ce cas, les agrégats mixtes de glycine et d'eau ne sont pas observables en regard de l'abondance des agrégats mixtes dipeptide de glycine-molécule de glycine.

En conclusion, il apparaît que la valeur absolue de l'affinité protonique entre en jeu, plus que des différences d'affinités protoniques entre les molécules. Mais d'autres aspects du problème liés à la densité d'états pourraient aussi être pris en compte pour discuter de la formation de ces petits agrégats protonés. Les conditions de formation des agrégats dans la source (impact électronique dans un jet formé par détente adiabatique d'un gaz sous vide) sont assez différentes, notamment en termes de densité de molécules, par rapport aux situations pouvant donner lieu à la formation de petits agrégats moléculaires protonés dans l'atmosphère. Néanmoins, la formation de faisceaux d'agrégats sélectionnés en masse et en énergie va permettre l'étude de la relaxation post-collisionnelle de ces petits systèmes moléculaires protonés.

2. Collision unique et redistribution de l'énergie interne

2.1. Les enjeux d'une collision unique à haute vitesse

Les petits agrégats moléculaires sont un creuset pour la réactivité entre les molécules présentes dans l'atmosphère. La formation dite secondaire des aérosols commence dans un petit agrégat de molécules dont la dynamique présente des aspects quantiques et des aspects statistiques. La compétition entre les différentes manières de redistribuer l'énergie dans ces systèmes peut favoriser la croissance de ces petits agrégats de molécules et la réactivité entre les molécules de l'agrégat.

Une collision unique à haute vitesse permet d'observer de manière quantitative les conséquences de la redistribution de l'énergie dans les petits agrégats. Le dépôt d'énergie lors de la collision s'effectue sur un temps court (quelques femtosecondes) par rapport à la dynamique des noyaux. L'énergie est déposée dans l'agrégat par excitation électronique et ainsi le dépôt d'énergie est localisé dans une des molécules de l'agrégat. Ce type de dépôt d'énergie, caractéristique de l'irradiation par le rayonnement électromagnétique ou par interaction avec une particule chargée rapide, intervient dans de nombreux domaines. Cette situation se distingue de l'activation d'une réaction chimique en phase liquide par élévation de température.

En effet, en phase liquide, l'énergie interne des molécules est modifiée progressivement par une succession de collisions. Ici, l'énergie est déposée sur un temps court dans une des molécules de l'agrégat, plaçant celui-ci de manière soudaine, dans une situation loin de l'équilibre.

Les collisions à haute vitesse [53, 54] permettent de sonder une large gamme de dépôt d'énergie, à la différence des expériences avec un laser dans lesquelles la sélection d'un état excité spécifique est possible [55–57]. La quantité d'énergie déposée lors d'une seule collision s'étend de 0 à 12 eV (80 % inférieure à 4 eV) [58] et peut par conséquent être beaucoup plus élevée que l'énergie de liaison d'une molécule dans l'agrégat (typiquement de l'ordre de l'électronvolt) [49]. Après la collision, l'agrégat excité est isolé. La relaxation de l'excitation électronique en excitation vibrationnelle s'effectue sur des temps inférieurs à la picoseconde [59–64] et les processus de dissociation sont analysés après un temps fixé (200 ns typiquement).

La large gamme de dépôt d'énergie permet l'observation de différentes voies de dissociation : l'évaporation d'une molécule, la fragmentation d'une molécule de l'agrégat ou encore la formation d'une molécule plus complexe. DIAM permet d'observer de manière statistique la relaxation post-collisionnelle d'un grand nombre d'agrégats préalablement sélectionnés et les mesures quantitatives peuvent être comparées avec les résultats de modèles décrivant les conséquences de la redistribution de l'énergie dans l'agrégat.

Pouvoir modéliser la redistribution de l'énergie entre molécules après irradiation est un enjeu important. Les agrégats de molécules sont des nanosystèmes quantiques. Les calculs de chimie quantique permettent de caractériser la surface d'énergie potentielle, surface associant position relative des noyaux et énergie potentielle. Le nombre d'électrons et de noyaux atomiques fait que la dynamique du système présente une réelle complexité. D'un point de vue classique, on dira que, pour une quantité d'énergie donnée, plusieurs trajectoires sont possibles ; chaque trajectoire est associée à une évolution particulière d'un agrégat. Les modèles de dynamique moléculaire statistique permettent, à partir des points de référence des calculs de chimie quantique, de calculer pour un grand nombre d'agrégats l'évolution du système sur des durées de l'ordre de la nanoseconde pour un dépôt d'énergie donné. D'autres méthodes statistiques peuvent être envisagées et nous avons exploré la possibilité d'utiliser la théorie de l'espace de phase pour modéliser la compétition entre les différents processus de relaxation.

L'évaporation d'une molécule, la fragmentation des molécules et la réactivité seront étudiées pour différents agrégats moléculaires ; les agrégats mixtes pyridine-eau, les agrégats de méthanol et les agrégats de glycine. C'est l'objet des trois prochains paragraphes.

2.2. Influence d'une impureté hydrophobe dans les agrégats d'eau protonés

Les expériences effectuées à la fois sur les agrégats d'eau purs et sur les agrégats mixtes avec la pyridine permettent d'observer l'impact d'une impureté sur la relaxation post-collisionnelle d'agrégats d'eau protonés [65, 66].

La pyridine protonée ($C_5H_5NH^+$) est de loin l'ion troposphérique le plus abondant [67–70]. Elle est émise par des sources naturelles mais aussi par l'industrie ou la fumée de tabac [71]. La durée de vie de la pyridine dans l'atmosphère se situe entre 23 et 46 jours [71, 72]. Du point de vue moléculaire, elle a un caractère hydrophobe et présente une forte affinité protonique. La pyridine n'est pas observée dans la composition des aérosols atmosphériques [73].

La Figure II.9 présente les distributions de vitesse d'une molécule d'eau évaporée par des agrégats d'eau purs $H_3O^+(H_2O)_{n=1-4}$ (en bleu) et des agrégats d'eau dopés avec une molécule de pyridine $PyH^+(H_2O)_{n=1-4}$ (en rouge), suite à la collision unique avec un atome d'argon. Les parties basse vitesse des distributions de vitesse sont ajustées par une seule distribution de type Maxwell-Boltzmann dans les agrégats d'eau purs (en bleu pointillé) et par deux distributions de type Maxwell-Boltzmann dans les agrégats dopés (en vert pointillé et bleu pointillé).

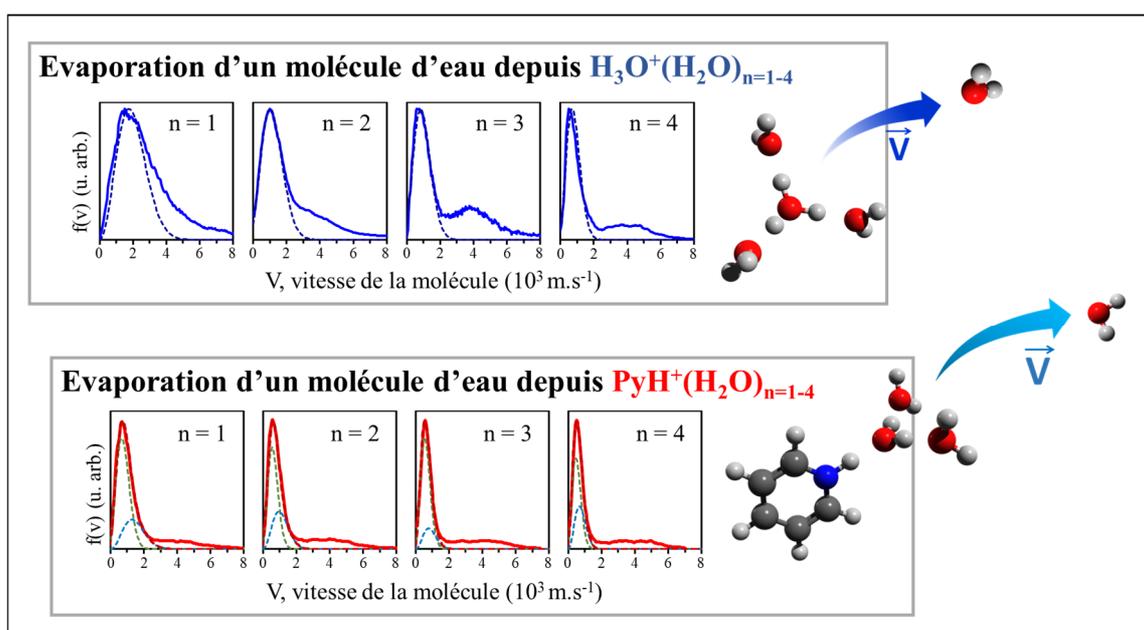


Figure II.9 : Distributions de vitesse d'une seule molécule d'eau évaporée depuis des agrégats d'eau purs (en haut) et des agrégats d'eau et de pyridine (en bas). Les parties à basse vitesse des distributions sont ajustées par une seule Maxwell-Boltzmann (en haut) et par deux Maxwell-Boltzmann (en bas).

Une distribution bimodale de la vitesse de la molécule évaporée est observée pour tous les agrégats, avec un premier pic centré sur des vitesses de l'ordre de 10^3 m.s^{-1} et un second pic plus large à haute vitesse. L'observation de l'évaporation à haute vitesse a été effectuée la première fois sur les agrégats d'eau [49]. Pour les agrégats d'eau protonés, la comparaison avec les résultats de Dynamique moléculaire statistique (*SMD – Statistical Molecular Dynamics*) a montré que le pic à basse vitesse, qui peut être ajusté par une distribution de Maxwell Boltzmann, est associé à la redistribution complète de l'énergie interne de l'agrégat avant évaporation d'une molécule d'eau [2, 49]. La contribution à haute vitesse, dite non-ergodique, correspond à l'évaporation d'une molécule avant la redistribution complète de l'énergie déposée dans l'agrégat lors de la collision.

La méthode de simulation de Dynamique moléculaire statistique [74, 75] est décrite dans le Chapitre I (§ 2.3.2). Les agrégats sont préparés à l'équilibre thermique à la température de 100 K. Une valeur d'énergie d'excitation est choisie aléatoirement dans une distribution plate (2-8 eV). Les mouvements des molécules dans l'agrégat sont simulés par pas de 0,25 fs et, une nanoseconde après l'excitation, les molécules qui ont quitté l'agrégat sont repérées sur un critère de distance. La vitesse de la molécule évaporée est calculée et enregistrée. Les distributions de vitesse sont obtenues par la simulation de centaines de milliers de trajectoires. L'énergie d'excitation est déposée sous forme d'excitation vibrationnelle. L'énergie d'excitation peut être déposée sur l'ensemble des molécules de l'agrégat (excitation uniforme). Il est aussi possible de déposer l'énergie d'excitation sur une des molécules d'eau de l'agrégat ou sur l'ion hydronium (excitation locale). Dans les agrégats d'eau purs [49], les distributions calculées pour l'excitation uniforme et pour l'excitation locale de l'ion hydronium présentent un seul pic, dont la largeur est celle mesurée expérimentalement pour le pic de basse vitesse. La distribution calculée pour l'excitation locale d'une molécule d'eau de l'agrégat (choisie aléatoirement) est bimodale avec une contribution correspondant à des molécules évaporées à haute vitesse. La largeur du pic à basse vitesse est celle mesurée expérimentalement.

Quand on compare ces résultats obtenus pour les agrégats d'eau, avec les résultats obtenus pour les agrégats mixtes pyridinium et molécules d'eau, le fait marquant est associé au pic basse vitesse. Dans les agrégats mixtes, ce dernier ne peut être ajusté par une seule distribution de Maxwell-Boltzmann mais présente deux contributions de type Maxwell-Boltzmann. L'analyse des résultats combinant expérience et théorie est présentée ici sur le cas du $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_4$. La structure de l'état fondamental des deux agrégats $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ est présentée dans la Figure II.10. Dans les agrégats d'eau purs, les molécules d'eau sont organisées autour de

l'ion hydronium alors qu'avec le pyridinium les molécules d'eau se regroupent du côté du site protoné.

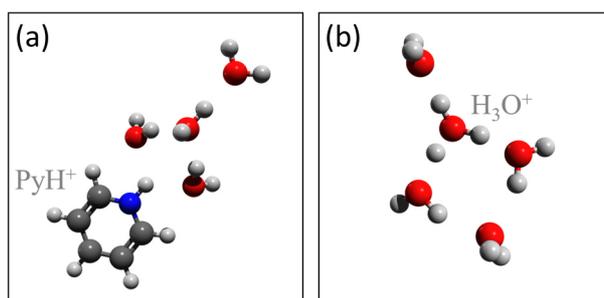


Figure II.10 : Structures de l'état fondamental de (a) l'agrégat composé d'eau et de pyridine protoné $H^+Py(H_2O)_4$ et de (b) l'agrégat d'eau pur protoné $H_3O^+(H_2O)_4$ (calcul DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p)).

La Figure II.11 montre les résultats de la simulation confrontés à l'expérience pour l'agrégat $PyH^+(H_2O)_4$. L'encart (a) présente la distribution expérimentale (en rouge) dont la partie basse vitesse est expliquée par la somme (en noir) de deux distributions (en vert et bleu). Ces distributions sont le résultat de la simulation *SMD* dans le cas de l'excitation locale de la molécule de pyridine (b) ou dans le cas de l'excitation locale d'une molécule d'eau aléatoire (c). Un décalage global des distributions, associé aux fenêtres de relaxation différentes, est pris en compte (1 ns dans le calcul *SMD* et 248 ns dans l'expérience). Sur la partie (d) de la Figure II.11 sont superposées les simulations des excitations locales de l'eau et de la pyridine et la simulation de l'excitation uniforme de l'agrégat (en noir). La simulation montre que l'excitation locale de la pyridine produit une distribution de Maxwell-Boltzmann à basse vitesse, décalée par rapport au pic à basse vitesse obtenu pour l'excitation locale d'une molécule d'eau. Ce décalage des pics à basse vitesse montre que moins d'énergie est disponible pour évaporer une molécule d'eau quand la pyridine est excitée. La distribution calculée avec une excitation uniforme de l'ensemble de l'agrégat se situe entre les deux distributions précédentes et ne correspond pas aux résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux sont parfaitement ajustés par deux distributions de Maxwell-Boltzmann, dont les largeurs sont celles obtenues par les calculs de *SMD* pour les deux excitations locales. Ces résultats montrent que, pour les agrégats mixtes pyridinium et eau, l'évaporation d'une molécule d'eau prend place avant une redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat.

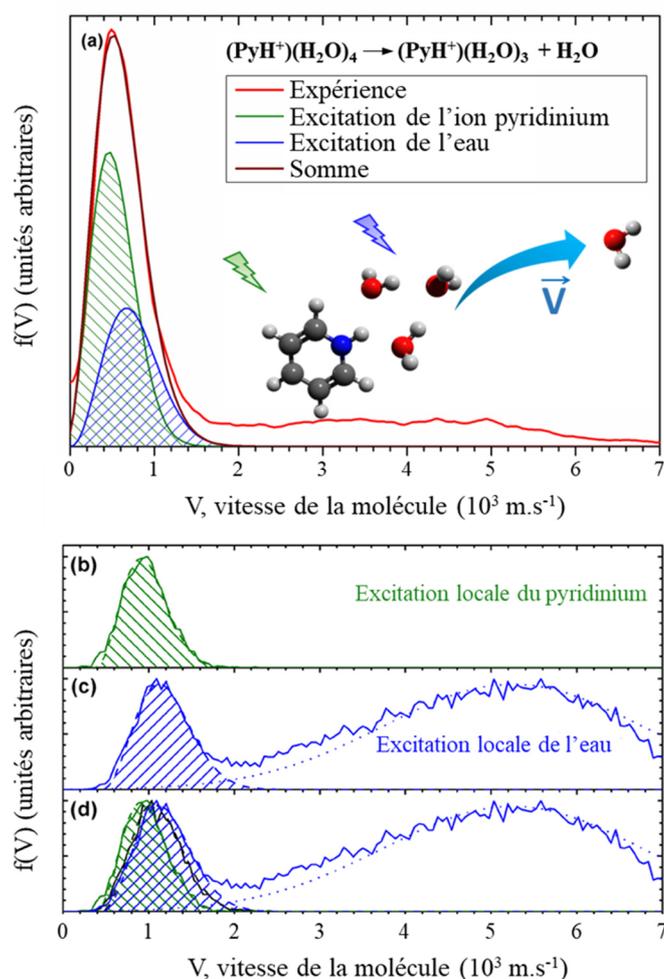


Figure II.11 Distribution de vitesse d'une molécule d'eau évaporée depuis l'agrégat $\text{H}^+\text{Py}(\text{H}_2\text{O})_4$. (a) Mesure de la distribution de vitesse (courbe rouge) et contributions de type Maxwell-Boltzmann calculées en SMD correspondant à l'excitation de la pyridine (courbe verte) et à l'excitation de l'eau (courbe bleue). La somme des contributions est représentée en marron. Les poids des deux contributions ont été obtenus en ajustant les données expérimentales avec les calculs montrés en (b) et (c). Les encarts (b), (c) et (d) montrent les distributions de vitesse obtenues par calcul de SMD. Sur la courbe (d), sont comparées les distributions de vitesse dans le cas de l'excitation de la pyridine (courbe verte) ou dans le cas de l'excitation de l'eau (courbe bleue) avec la distribution de vitesse dans le cas d'une redistribution uniforme de l'énergie dans tout l'agrégat (courbe noire). Figure reproduite de Feketeová et al. (2019) « Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation » [76].

Les simulations de SMD permettent aussi de comparer la relaxation pour l'ion hydronium et pour l'ion pyridinium par interaction avec les molécules d'eau de l'agrégat. Pour des dépôts d'énergie localisés sur l'ion moléculaire de l'agrégat, on peut enregistrer la variation de l'énergie de l'ion moléculaire en fonction du temps. Le résultat, moyenné sur un grand nombre de trajectoires de SMD, est présenté dans la Figure II.12. La courbe bleue montre la variation de l'énergie dans l'ion H_3O^+ d'un agrégat $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_3\text{O})_3$ tandis que les courbes noire, verte, et rouge montrent la variation de l'énergie dans l'ion PyH^+ dans les agrégats $\text{PyH}^+(\text{H}_3\text{O})_2$,

$\text{PyH}^+(\text{H}_3\text{O})_3$ et $\text{PyH}^+(\text{H}_3\text{O})_4$, respectivement. L'énergie déposée dans l'ion diminue en fonction du temps car elle est transmise aux autres molécules de l'agrégat. On remarque que le transfert de l'énergie de l'ion H_3O^+ dans l'agrégat d'eau pur a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, très rapide comparée aux dizaines de picosecondes calculées pour le pyridinium. On observe aussi que l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans l'agrégat dopé accélère le transfert d'énergie vers les molécules d'eau.

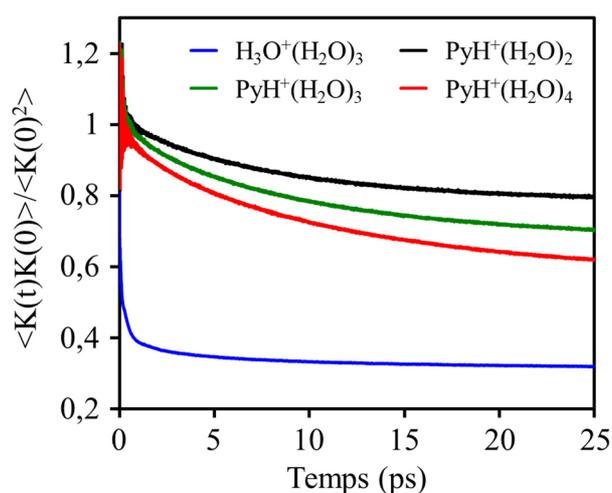


Figure II.12 Variation de l'énergie cinétique initialement déposée dans l'ion moléculaire, moyennée sur un grand nombre de trajectoires de SMD et normalisée. La relaxation de l'énergie est montrée suite à l'excitation de H_3O^+ dans l'agrégat $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (courbe bleue) et après l'excitation de PyH^+ , pour les agrégats de $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-4}$ (courbes noire, verte et rouge). Figure reproduite de Bertier et al. (2022) « Energy Dispersion in Pyridinium–Water Nanodroplets upon Irradiation » [66].

Ainsi, lorsque le dépôt d'énergie a lieu dans la pyridine, l'énergie disponible pour évaporer l'eau est plus faible alors qu'un dépôt d'énergie dans les molécules d'eau est immédiatement disponible pour une évaporation. Alors que l'hydronium est directement lié à plusieurs molécules d'eau, le principal vecteur du transfert d'énergie entre le pyridinium et les molécules d'eau est le proton localisé sur le site azoté de la pyridine. Ainsi, la pyridine stocke l'énergie déposée lors de la collision et cette énergie n'est pas immédiatement disponible pour évaporer une molécule d'eau. Un tel mécanisme dans l'atmosphère peut être directement relié à la croissance d'agrégats moléculaires et, donc, aux premières étapes de la nucléation des aérosols. Dans l'atmosphère, l'énergie cinétique d'une nouvelle molécule d'eau, qui se condense sur un agrégat, peut être absorbée par la pyridine et n'est pas directement disponible pour évaporer une molécule d'eau. Ainsi, la croissance des petits agrégats d'eau, creuset pour les premières étapes de formation des aérosols, est favorisée par la présence du pyridinium. De

plus, lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, le proton migre vers les molécules d'eau [77]. La pyridine neutre peut alors être évaporée et l'agrégat d'eau protoné a une taille suffisante pour poursuivre sa croissance. Ainsi, la pyridine, à la différence par exemple de l'acide sulfurique, ne reste pas dans l'agrégat mais peut recommencer un processus de formation d'un nouvel agrégat d'eau après capture d'un proton.

2.3. Réactivité versus évaporation dans le dimère de méthanol

2.3.1. Relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné

Le méthanol (CH_3OH) est la deuxième molécule organique la plus abondante après le méthane (CH_4) dans l'atmosphère terrestre [78]. Il est aussi observé dans le milieu interstellaire et notamment dans les disques protoplanétaires. Le diméthyléther, produit par élimination d'une molécule d'eau par réaction entre deux molécules de méthanol, est également observé en abondance. Sa présence est observée de manière corrélée à la présence de méthanol, par exemple dans le grand nuage de Magellan [79]. Le méthanol participe à la formation de molécules complexes dans l'espace. D'un point de vue moléculaire, le méthanol est proche de la molécule d'eau, un des atomes d'hydrogène étant remplacé par un groupe méthyle (CH_3). Ainsi, à la différence de l'eau qui peut former deux liaisons hydrogène, le groupement méthyle, hydrophobe, bloque un site et le méthanol ne peut former qu'une seule liaison hydrogène. Dans les agrégats protonés, le site porteur du proton présente le caractère doublement donneur de l'eau [80].

L'étude de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$ dans DIAM met en évidence la compétition entre l'évaporation d'une molécule de méthanol et la réaction unimoléculaire de formation du diméthyléther [4]. La mesure de la distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée lors de la formation du diméthyléther a mis en évidence la présence de deux composantes de type Maxwell-Boltzmann. La présence de ces deux composantes a conduit à rechercher par calculs *DFT* un deuxième état de transition pour cette réaction [4]. Les deux états de transition et leur chemin de réaction associés sont notés ici TS2 et TS3. L'expérience a permis la mesure des rapports de branchement entre les trois processus : l'évaporation d'une molécule de méthanol, la réaction d'élimination de l'eau par le chemin TS2 et cette même réaction par le chemin TS3.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure II.13. Les distributions de vitesse sont présentées ici sous la forme de distribution de l'énergie cinétique totale libérée

(*KER*) dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat par le processus de dissociation. Les rapports de branchement sont présentés en échelle logarithmique dans l'insert. On remarquera que les processus présentés ici correspondent à des mécanismes de relaxation sans fragmentation des molécules. La large gamme d'énergie déposée, ouverte par la collision à haute vitesse, permet aussi l'observation de la fragmentation des molécules et notamment la fragmentation après évaporation ou la fragmentation du diméthyléther.

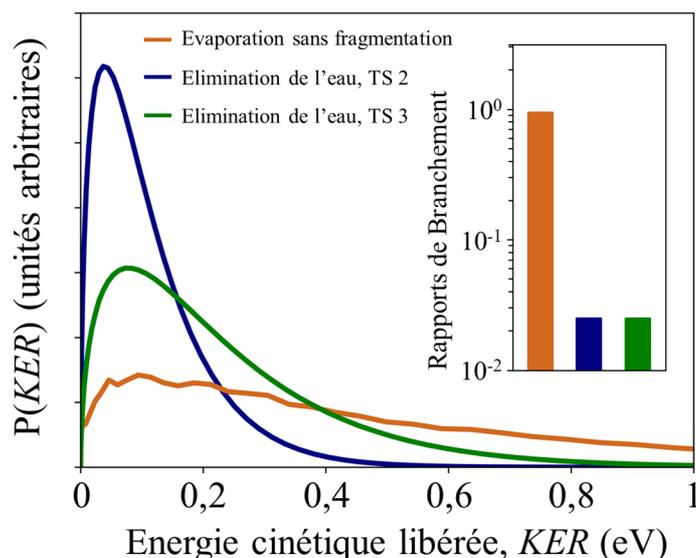


Figure II.13 : Distributions d'énergie cinétique libérée mesurées expérimentalement et normalisées à la somme des événements de chacun des canaux de dissociation. Les courbes bleue et verte correspondent à deux chemins de réaction conduisant à la formation de diméthyléther via l'élimination d'une molécule d'eau. La courbe en orange correspond à l'évaporation d'une molécule de méthanol sans fragmentation.

Sur la Figure II.13, on observe que le *KER* dépasse rarement 1 eV. Lors de l'élimination de l'eau, la distribution de *KER* présente un maximum pour 0,1 eV. On observe que l'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation du méthanol est plus importante que pour l'élimination de l'eau. Les rapports de branchement montrent que 5 % des événements sont répartis de manière équitable entre les deux chemins qui amènent à la formation de diméthyléther via l'élimination d'une molécule d'eau, et 95 % des événements sont des processus d'évaporation sans fragmentation. En effet, après l'évaporation, la molécule neutre ou l'ion méthanol protoné peuvent fragmenter, ces deux possibilités étant observées en même proportion.

Les différents processus de relaxation du dimère de méthanol protoné sont présentés de manière schématique dans la Figure II.14 (a). Les aspects énergétiques ont été étudiés avec la *DFT* au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Ils sont présentés sur la Figure II.14 (b).

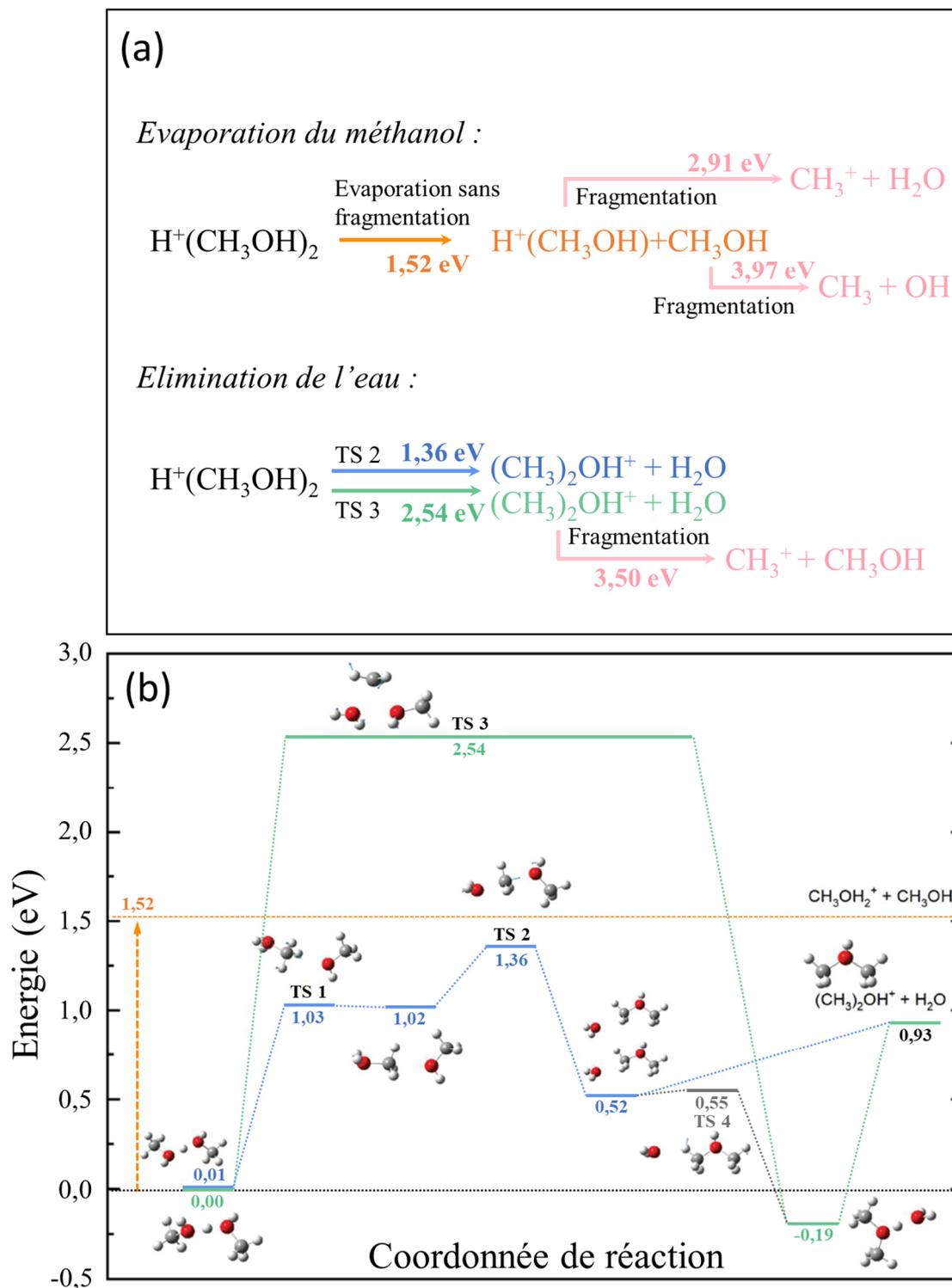


Figure II.14 : Schéma des canaux de relaxation (a) et chemins de réaction correspondant (b), calculés en DFT (M06-2X/6-311++G(2df,p)), associés aux processus de relaxation du dimère de méthanol protoné. Partie (b) reproduite de la page 120 de la thèse de Thibaud Salbaing (2019) « Thermalisation dans une nanogoutte : évaporation versus réactivité » [4].

Le seuil en énergie pour former le diméthyléther via le TS2 est calculé à 1,36 eV, ce qui est légèrement plus faible que le seuil pour évaporer une molécule de méthanol (1,52 eV). Le

seuil pour former le diméthyléther via le TS3 est significativement plus élevé (2,54 eV). La fragmentation des molécules et ions moléculaires est observée. La fragmentation de l'ion moléculaire de méthanol protoné (2,91 eV) a un seuil en énergie plus faible que la fragmentation de la molécule de méthanol neutre (3,97 eV). Le seuil pour la fragmentation du diméthyléther est de 3,50 eV. La fragmentation de l'eau n'est pas prise en compte car elle n'est pas observée. Le seuil est effectivement beaucoup plus élevé (5,01 eV).

2.3.2. Modéliser la compétition entre l'évaporation et la réactivité

L'idée est de construire une simulation de type Monte-Carlo permettant de quantifier la compétition entre les différents canaux de relaxation, à partir des résultats de la théorie de l'espace de phase (*PST*). D'une part, la simulation s'appuie sur les constantes de temps et les distributions de *KER*, calculées avec *PST* pour chaque canal de dissociation et pour une valeur d'énergie interne donnée de l'agrégat. D'autre part, la simulation prend en compte les conditions expérimentales : la durée pour la relaxation de l'agrégat (168 ns dans l'expérience sur le dimère de méthanol protoné) et la large gamme de dépôt d'énergie mise en jeu.

Ainsi, le code permet :

- l'utilisation de l'algorithme de Beyer-Swinehart pour calculer la densité d'états et l'utilisation du modèle *PST* pour calculer les constantes de temps pour une énergie interne fixée comme décrit dans le Chapitre I (§ 2.3.3) ;
- le choix pour chaque agrégat d'une valeur d'énergie interne dans une distribution donnée. Les résultats présentés ont été obtenus avec une distribution plate de 0 à 10 eV ;
- l'introduction d'un élément de décision quant à la voie de dissociation effectivement empruntée par un agrégat d'énergie interne donnée : pour chaque voie de dissociation, un temps est choisi aléatoirement dans une distribution exponentielle décroissante dont la constante de temps est celle calculée pour la valeur d'énergie interne de l'agrégat. C'est le temps le plus court qui désigne le canal de dissociation qui sera enregistré pour cet agrégat. Si les temps sont tous supérieurs à la fenêtre de relaxation de l'expérience (168 ns), on enregistre l'absence de dissociation pour cet agrégat.

Le canal de dissociation étant identifié, on choisit aléatoirement un *KER* dans la distribution de *KER* calculée pour la valeur de l'énergie interne de l'agrégat avec *PST*. Connaissant la valeur du *KER*, l'énergie interne pour les fragments de la dissociation est choisie de manière aléatoire dans une distribution calculée à partir des densités d'états (intégrande dans l'équation (19) du

Chapitre 1). La procédure décrite ci-dessus est alors appliquée de nouveau mais, cette fois, sur chaque produit de réaction, leur donnant ainsi la possibilité de fragmenter à leur tour, pendant la durée restante de la fenêtre de relaxation. Les calculs sont effectués pour un grand nombre d'agrégats (typiquement 1 000 agrégats/meV) pour chaque valeur d'énergie interne dans la gamme 0-10 eV, avec une résolution d'un meV. Toutes les données et résultats sont sauvegardés dans un fichier en conservant la corrélation de l'information, agrégat par agrégat. L'analyse de ce fichier multiparamétrique permet notamment la comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux.

2.3.3. Résultats calculés avec la théorie de l'espace de phase (*PST*)

Les résultats calculés à partir de la simulation appliquée à l'évaporation et à la réaction d'élimination de l'eau pour le dimère de méthanol protoné sont présentés sur la Figure II.15. Sur la partie (a) de la Figure II.15, les constantes de temps calculées sont représentées en échelle logarithmique en fonction de l'énergie interne de l'agrégat. Les trois constantes décroissent rapidement dès l'énergie de seuil et tendent vers une asymptote de l'ordre de 1 ns. Les constantes calculées pour les deux chemins de réaction TS2 et TS3, représentées en bleu et en vert respectivement, se confondent car le calcul s'appuie sur les densités d'états des produits. On remarque également que la constante de temps reliée au canal d'évaporation (courbe orange) est nettement plus élevée que celles associées aux chemins de réaction TS2 et TS3. Une constante de temps plus élevée produit un canal moins probable dans la simulation. Ceci est observé dans la partie (b) de la Figure II.15 où sont reportées les probabilités de chaque canal en fonction de l'énergie interne de l'agrégat. Les premières valeurs en gris correspondent à des agrégats pour lesquels tous les temps sont supérieurs à la durée de la fenêtre (événements appelés « Rien »). Pour ces événements, soit la dissociation a lieu en dehors de la fenêtre de relaxation, soit l'énergie interne ne suffit pas à passer un seuil. À partir de 1,36 eV, la quasi-totalité des agrégats relaxent par le canal TS2. Cependant, à partir du seuil de l'évaporation, celle-ci intervient faiblement. Enfin, à partir de l'énergie de seuil du chemin de réaction TS3, on remarque une équiprobabilité des événements entre les chemins bleu et vert, les constantes de temps étant identiques. La différence entre les chemins de réaction TS2 et TS3 est due à une énergie de seuil plus élevée (2,54 eV) pour le chemin TS3. La courbe en rose qui apparaît aux alentours de 5 eV correspond aux événements de fragmentation du diméthyléther protoné après sa formation et aux événements de fragmentation du méthanol neutre ou protoné après l'évaporation. Ces résultats montrent que, dans le cadre *PST* et de l'hypothèse de la

redistribution de l'énergie sur tous les modes du système, il y a un domaine d'énergie interne entre 0 et 5 eV où les trois canaux considérés ici sont en compétition, sans que n'intervienne la fragmentation des molécules.

La partie (c) représente la distribution des énergies cinétiques libérées, calculées pour chaque canal de dissociation. En insert, sont reportés les rapports de branchement calculés avec ce modèle et comparés à ceux de l'expérience DIAM. On note un désaccord important entre les rapports de branchement expérimentaux et ceux calculés dans le modèle. La comparaison entre les distributions de *KER* calculées et normalisées au même nombre d'évènements avec les courbes expérimentales est présentée dans la partie (d).

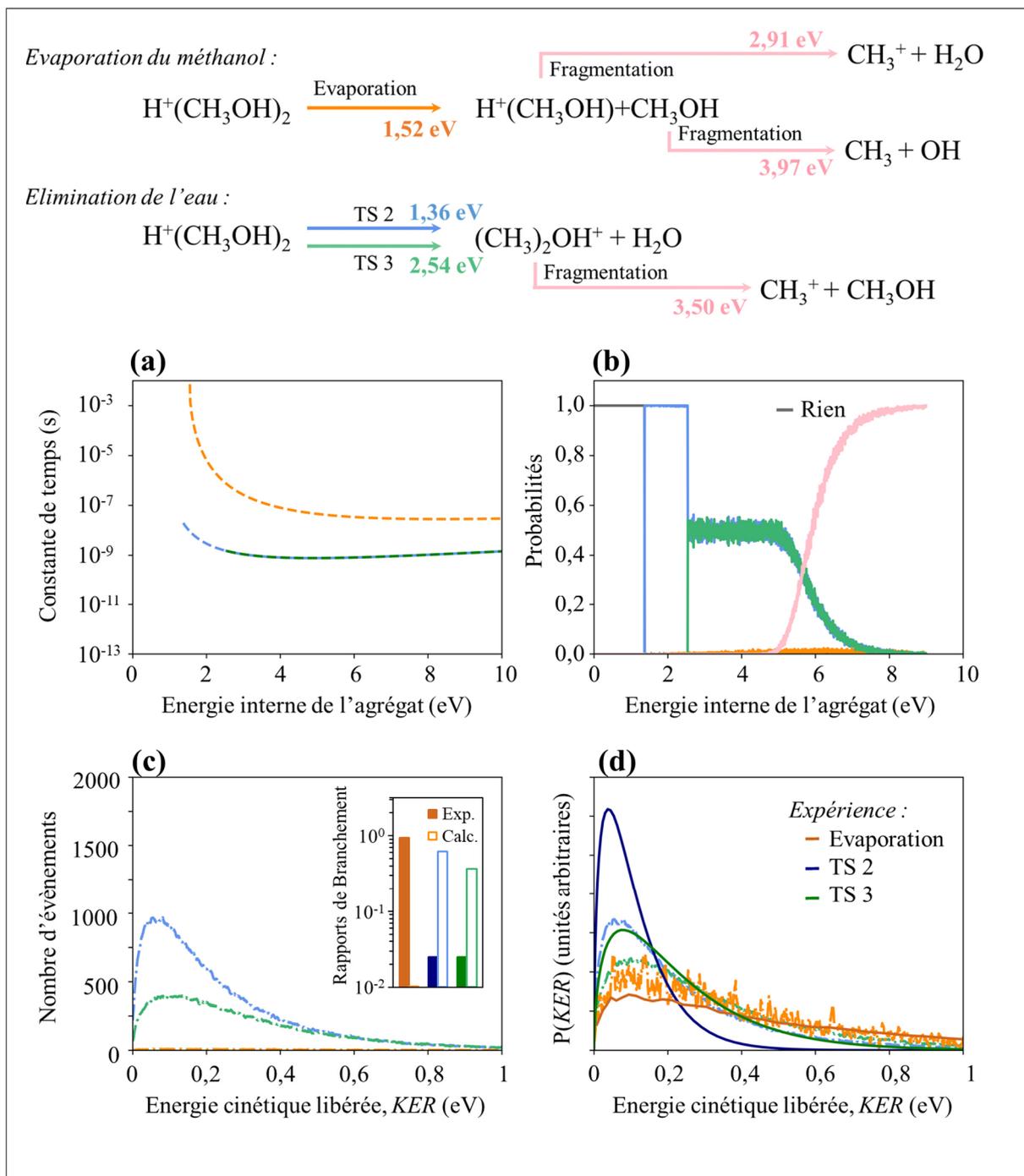


Figure II.15 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat pour la réaction de formation du diméthyléther pour les deux états de transition (courbes bleue et verte) et pour l'évaporation d'une molécule de méthanol (en orange). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation : pas de dissociation (en gris), les deux états de transition donnant la formation du diméthyléther et l'élimination d'une molécule d'eau (TS2 et TS3), l'évaporation d'une molécule de méthanol et la fragmentation d'une molécule de l'agrégat après évaporation (en rose). Pour une distribution d'énergie interne uniforme entre 0 et 10 eV. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation calculée pour une distribution d'énergie interne uniforme entre 0 et 10 eV et comparaison entre les rapports de branchement expérimentaux et ceux du modèle en insert. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements (en trait pointillé) et comparée à la distribution mesurée expérimentalement (en trait plein).

À la différence des rapports de branchement, les distributions de *KER* produisent des valeurs moyennes absolues et des décalages entre les distributions proches des valeurs expérimentales. On relèvera aussi que la description théorique est contrainte par la mesure des rapports de branchement et des distributions d'énergie cinétique libérée dans chaque canal lors de la relaxation de l'agrégat dans une fenêtre de temps fixée, après une excitation par une collision unique à haute vitesse. Par ailleurs, le modèle tel qu'il est construit produit des informations non accessibles directement par l'expérience mais montrant d'autres aspects de la redistribution de l'énergie. Pour chaque canal de relaxation, la Figure II.16 montre la corrélation entre l'énergie interne de l'agrégat et l'énergie cinétique libérée (a), entre l'énergie interne de l'agrégat et l'énergie interne du fragment chargé (b) et entre l'énergie interne de l'agrégat et l'énergie interne du fragment neutre (c).

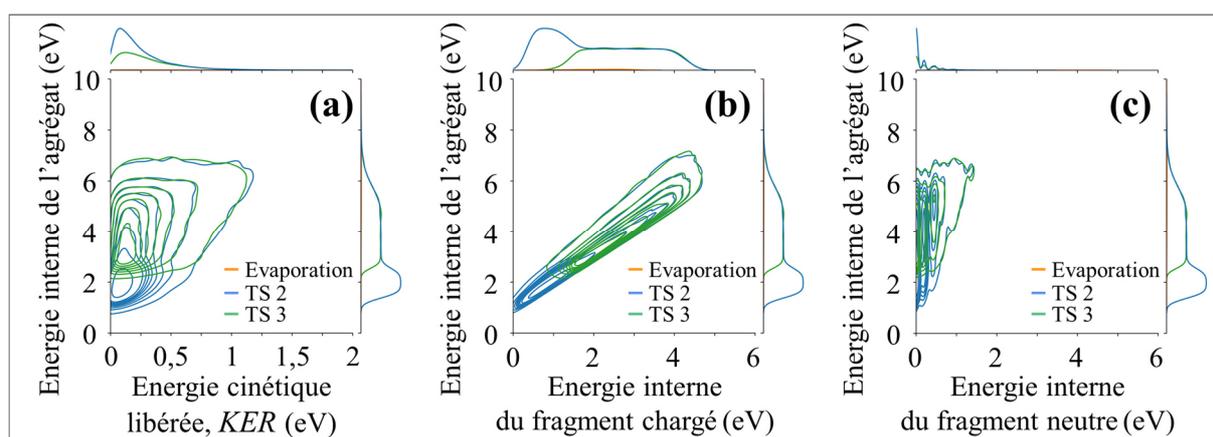


Figure II.16 : Graphiques de corrélation entre l'énergie interne de l'agrégat et (a) l'énergie cinétique libérée (*KER*), (b) l'énergie interne du fragment chargé, (c) l'énergie interne du fragment neutre.

Comme attendu, on observe que la distribution de *KER* s'élargit quand l'énergie interne de l'agrégat augmente. De même, les énergies internes des fragments chargé et neutre sont corrélées à l'énergie interne dans l'agrégat. On notera que l'énergie interne du fragment neutre est quantifiée à cause des modes propres de la molécule d'eau. Ces deux derniers graphiques montrent le potentiel d'un tel modèle, l'énergie interne des fragments libérés en phase gazeuse pouvant être émise, sur des échelles de temps plus grandes, sous forme de rayonnement. Le bon accord obtenu pour les distributions de *KER* nous a conduit à ajuster le modèle aux résultats expérimentaux des rapports de branchement en modifiant uniquement les constantes de réaction.

2.3.4. Résultats obtenus avec des constantes de réaction ajustées

Nous avons ajusté le modèle aux résultats expérimentaux en ne modifiant que les valeurs des constantes de temps. Nous avons introduit un facteur ne dépendant pas de l'énergie interne sur les constantes de temps calculées pour les différents chemins. Dans la Figure II.17 sont présentés les résultats du modèle avec ajustement. Les constantes de temps ont été ajustées pour l'évaporation et le TS3 et sont présentées en traits pleins dans la partie (a) de cette figure.

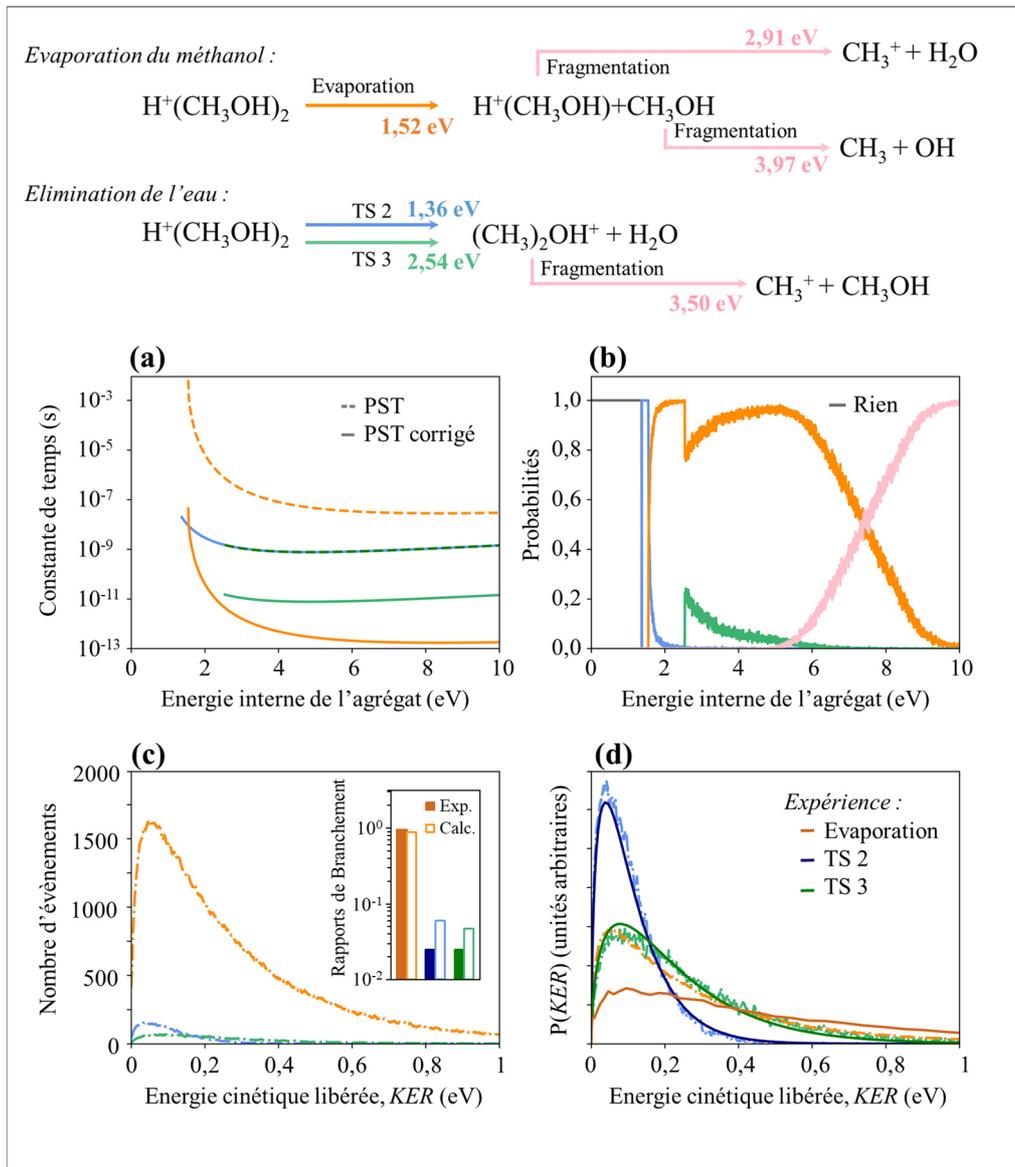


Figure II.17 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat (trait pointillé) et constante de temps corrigée (trait plein). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation calculée pour une distribution d'énergie interne uniforme. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements et comparée à la distribution mesurée expérimentalement.

La constante de temps de l'évaporation se situe maintenant entre 1 ns à basse énergie et 0,1 ps à haute énergie et elle est plus faible que celles des chemins de réaction TS2 et TS3. En conséquence, la courbe de probabilité du canal de l'évaporation, présentée dans la partie (b) de la Figure II.17, est nettement plus marquée que sur la Figure II.15, en accord avec les rapports de branchement observés. Les histogrammes de *KER* ainsi que les rapports de branchement présentés dans la Figure II.13 (c) montrent un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux compte tenu de la simplicité du modèle. Les distributions de *KER* normalisées au même nombre d'évènements, présentées dans la partie (d) de la Figure II.17, montrent un bon ajustement pour les chemins TS2 (bleu) et TS3 (vert). Il faut souligner que la décroissance de la distribution de *KER* à grande valeur de *KER* est liée, pour le chemin bleu, à la présence du chemin vert et, pour le chemin vert, à la présence de l'évaporation. Pour l'évaporation, l'accord expérience-modèle n'est pas optimal. La forme de la distribution d'énergie cinétique libérée est moins large que celle mesurée. Or, la décroissance de la distribution de *KER* pour les grandes valeurs de *KER* pour l'évaporation est associée à la possibilité de fragmenter les molécules après évaporation. Les mesures expérimentales montrent que, après l'évaporation, les taux de fragmentation du fragment neutre et du fragment chargé sont du même ordre de grandeur. Lors du calcul des probabilités, ces deux fragmentations possibles ont été prises en compte et le modèle *PST* favorise la fragmentation du méthanol protoné. Pour caractériser l'effet de ces fragmentations après évaporation, nous avons effectué les calculs en imposant, soit la fragmentation du méthanol protoné $H^+(CH_3OH)$, soit celle du méthanol neutre (CH_3OH). Les résultats sont présentés dans les Figure II.18(A) et Figure II.18(B), respectivement. On remarque dans le cadre (b) de la Figure II.18(A) que la courbe des évènements de fragmentation diffère peu de celle du modèle avec toutes les fragmentations possibles. Cela montre que la fragmentation du méthanol protoné après évaporation est plus fréquente dans le modèle basé sur la redistribution complète de l'énergie interne sur tous les modes. Sur la Figure II.18(B), la fragmentation survient pour des énergies plus élevées que dans la Figure II.18(A). Cela s'explique par la différence de seuil en énergie entre la fragmentation du neutre et la fragmentation du chargé. Comme attendu, on observe que la forme de la distribution d'énergie cinétique libérée lors de l'évaporation sans fragmentation est affectée par les caractéristiques du processus qui entre en compétition pour les plus grandes énergies internes.

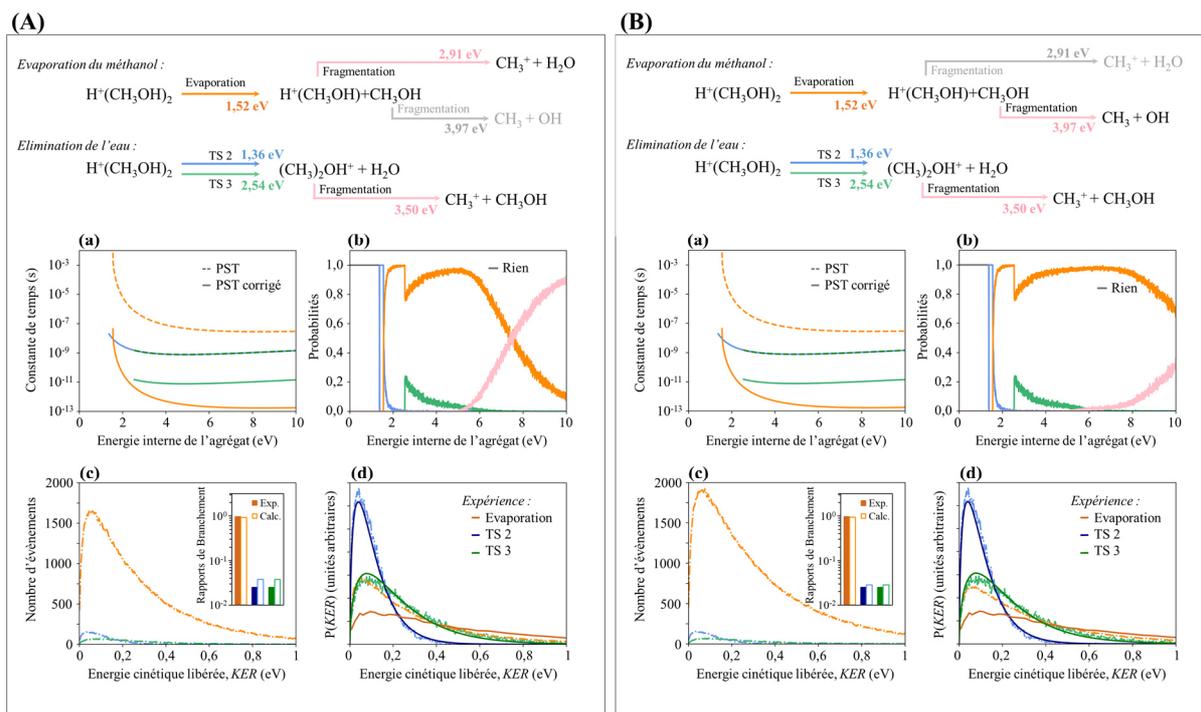


Figure II.18 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. Pour l'évaporation, les calculs sont limités soit à la fragmentation du méthanol protoné $H^+(CH_3OH)$ (A) soit à celle du méthanol neutre (CH_3OH) (B). Pour chacune des deux figures : (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat (trait pointillé) et constante de temps corrigée (trait plein). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation ; ici, on ne considère que la fragmentation du méthanol protoné pour la courbe rose. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation, calculée pour une distribution énergie interne uniforme. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements et comparée à la distribution mesurée expérimentalement.

L'expérience montre, qu'après évaporation, la fragmentation du méthanol neutre intervient autant que la fragmentation du méthanol protoné. Or, le modèle statistique, qui s'appuie sur la redistribution complète de l'énergie, favorise largement la fragmentation du méthanol chargé. Les observations expérimentales montrent, par conséquent, que l'évaporation intervient avant la redistribution complète de l'énergie dans l'agrégat et que le proton reste préférentiellement sur la molécule qui n'a pas été directement impactée lors de la collision.

Utilisant les proportions observées expérimentalement, on peut construire une distribution de vitesse pour l'évaporation sans fragmentation à partir des résultats calculés ci-dessus. Celle-ci est constituée à 50 % de la distribution obtenue en considérant seulement la fragmentation du méthanol chargé et à 50 % de la distribution obtenue en considérant seulement la fragmentation du méthanol neutre. Cette distribution est présentée sous la forme d'une distribution de vitesse dans la Figure II.19 pour une comparaison directe avec les données expérimentales. Une différence entre la distribution de vitesse ainsi calculée et la distribution

de vitesse mesurée subsiste. Cette différence peut être ajustée par une gaussienne et peut correspondre à l'évaporation à haute vitesse qui est aussi observée pour les agrégats de méthanol protonés.

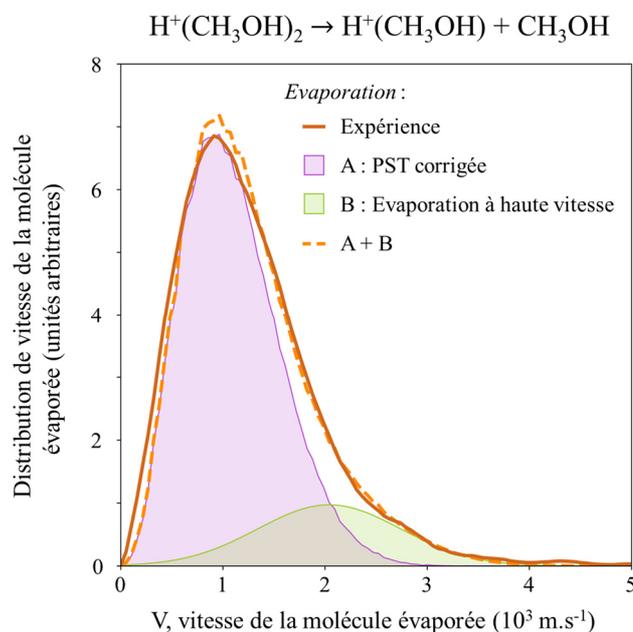


Figure II.19 : Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour le dimère de méthanol protoné. La courbe expérimentale (en trait plein) est comparée à la somme entre l'évaporation corrigée, calculée par le modèle PST (courbe A) et l'évaporation ajustée par une gaussienne aux hautes vitesses (courbe B).

La Figure II.20 montre les distributions de vitesse expérimentales pour l'évaporation d'une molécule de méthanol depuis les agrégats de méthanol protonés $\text{H}^+(\text{MeOH})_{n=2-8}$ et depuis les agrégats d'eau protonés $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-8}$. La partie à haute vitesse des distributions, associée aux événements d'évaporation à haute vitesse, est mise en valeur par un trait pointillé vertical. Cette partie haute vitesse est ajustée par une gaussienne dont le centre ne varie pas en fonction de la taille de l'agrégat. Avec l'augmentation du nombre de molécules dans l'agrégat, la largeur du pic à basse vitesse diminue et la contribution de l'évaporation à haute vitesse est nettement séparée.

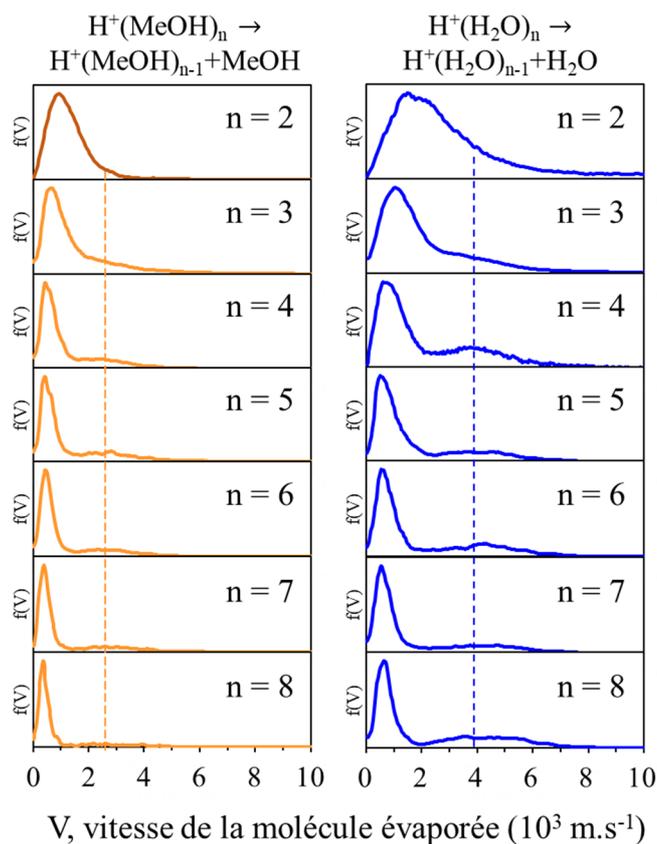


Figure II.20 : Distributions de vitesse d'une seule molécule évaporée depuis des agrégats de méthanol protonés (à gauche) et des agrégats d'eau protonés (à droite). Le dimère de méthanol étudié dans ce travail est présenté tout en haut à gauche. Les évènements non-ergodiques sont représentés par le trait pointillé vertical.

L'ensemble de ces résultats montre que les modèles *PST*, associés à la redistribution complète de l'énergie avant dissociation, ne peuvent convenir mais les décalages systématiques observés sont des points de référence. La prise en compte de manière spécifique du temps de transfert de l'énergie entre les molécules de l'agrégat pourra être envisagée. Les résultats obtenus par ce modèle simple, ajustés aux résultats expérimentaux, pourraient être utilisables dans des modèles multi-échelles décrivant les milieux dilués sous irradiation.

2.4. Formation de chaîne peptidique par réaction unimoléculaire dans un dimère protoné

2.4.1. Formation du dipeptide et du tripeptide de glycine

L'observation de la réaction d'élimination de l'eau dans le dimère de méthanol protoné a conduit à étudier la relaxation post-collisionnelle dans les agrégats de glycine purs $H^+(Gly)_2$ et les agrégats de glycine mixtes $H^+Gly_2(Gly)$. En effet, la réaction entre deux acides aminés pour former une liaison peptidique est une réaction d'élimination d'une molécule d'eau. Comme pour le méthanol, la méthode COINTOF-VMI permet l'identification du canal de réaction par détection corrélée des deux produits de réaction, le neutre et le chargé, après sélection en masse et en énergie de l'agrégat parent.

Dans l'expérience, les agrégats sont accélérés à 8 keV et leur relaxation est observée après une collision unique avec un atome d'argon. La Figure II.21 montre le spectre de masse COINTOF pour le fragment chargé dans le cas du dimère de glycine pur (a) et du dimère mixte de dipeptide de glycine et de glycine (b).

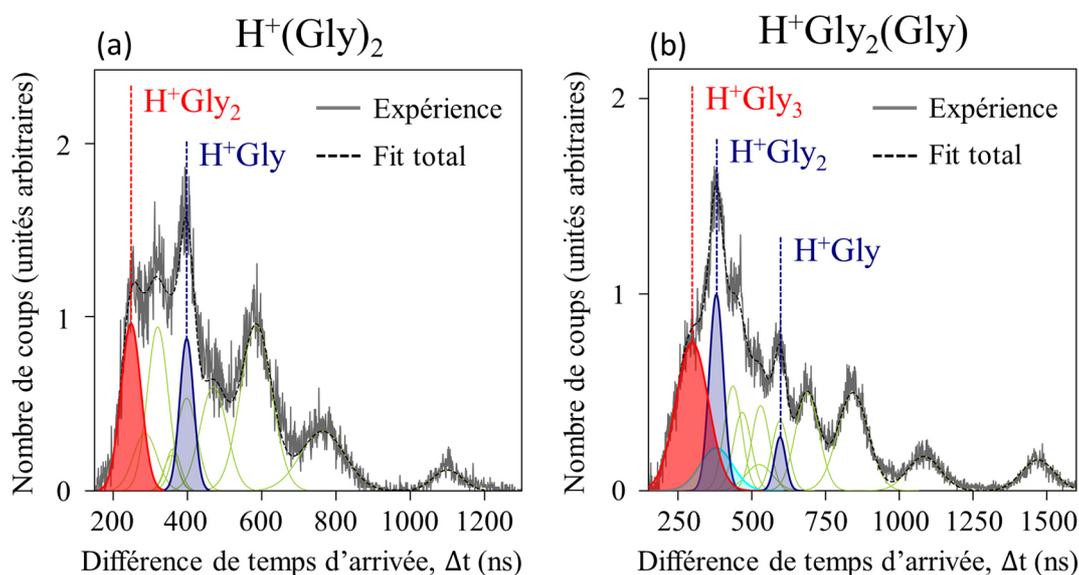
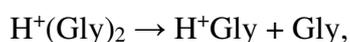


Figure II.21 : Histogrammes COINTOF de la différence de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le fragment neutre des événements à deux fragments, produits par la relaxation du dimère pur de glycine $H^+(Gly)_2$ (a) du dimère mixte de glycine $H^+Gly_2(Gly)$ (b) après une collision unique avec un atome d'argon dans l'expérience DIAM. L'expérience (trait plein gris) est ajustée (trait pointillé noir) par la somme de différentes contributions : la formation d'un polypeptide par l'élimination d'une molécule d'eau (en rouge) ; l'évaporation d'une molécule (en bleu) ; la fragmentation des molécules (en vert). La courbe bleu clair sur le spectre de $H^+Gly_2(Gly)$ représente l'évaporation et la fragmentation d'une molécule de glycine.

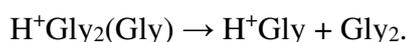
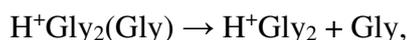
On observe, sur ces deux spectres, plusieurs pics associés aux différents canaux de relaxation. La simulation du système de détection permet d'identifier la masse du fragment chargé. Un ajustement du spectre entier est effectué en utilisant des fonctions analytiques. La contribution rouge correspond à la formation d'un polypeptide via l'élimination de l'eau, les contributions bleues correspondent à l'évaporation d'une molécule depuis l'agrégat et les contributions vertes correspondent à la fragmentation des molécules. Les fragments du dipeptide de glycine protoné, présents dans ces spectres, sont également observés dans le spectre COINTOF du dipeptide de glycine protoné seul (présenté en Annexe II.5).

Parmi les processus de relaxation post-collisionnelle observés dans l'expérience, la dissociation de l'agrégat en un ion moléculaire et une molécule est repérée en bleu. On observe :

- l'évaporation d'une molécule de glycine par le dimère de glycine protoné



- l'évaporation de la molécule de glycine ou du dipeptide neutre par le dimère mixte

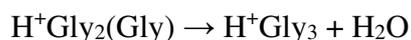


On notera en observant le spectre des fragments chargés que, lors de la dissociation du dimère mixte, le proton reste préférentiellement sur le dipeptide. Ceci est cohérent avec les différences de valeurs d'affinité protonique : l'affinité protonique du dipeptide de glycine (9,38 eV, M06-2X, 0 K) est plus grande que celle de la glycine (9,02 eV).

Comme dans le cas du dimère de méthanol, on observe l'évaporation sans fragmentation et la fragmentation des molécules ou des ions moléculaires après évaporation. Le pic présenté en rouge dans le spectre de masse de la Figure II.21 (a), correspondant à la détection corrélée du dipeptide de glycine protoné et d'un seul fragment neutre, est la signature de la production du dipeptide dans une réaction unimoléculaire :



Dans la Figure II.21 (b), le pic en rouge résulte de la détection corrélée du tripeptide de glycine protoné avec un seul fragment neutre. C'est la signature de l'allongement de la chaîne peptidique dans une réaction unimoléculaire :



La méthode COINTOF-VMI permet la mesure de la distribution de vitesse du fragment neutre produit dans un canal de dissociation donné. La Figure II.22 montre les distributions de

vitesse de la molécule d'eau éliminée lors de la formation du dipeptide dans l'agrégat $\text{H}^+(\text{Gly})_2$ (a) et lors de la formation du tripeptide dans l'agrégat $\text{H}^+\text{Gly}_2(\text{Gly})$ (b).

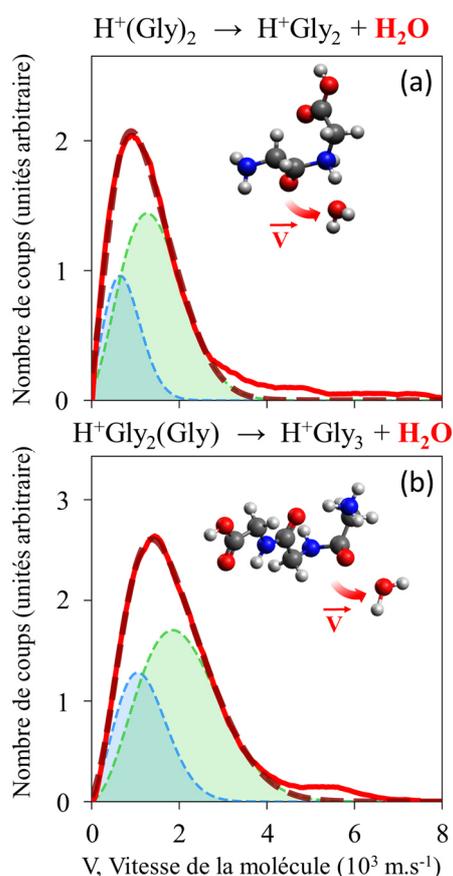


Figure II.22 : Distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée (a) lors de la formation du dipeptide depuis un agrégat de glycine pur et (b) lors de la formation du tripeptide depuis un agrégat de glycine mixte. La courbe expérimentale (en rouge) est ajustée par la somme de deux Maxwell-Boltzmann (en trait pointillé rouge), les deux contributions sont montrées en bleu et en vert.

La distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée depuis l'agrégat de glycine pur s'étend de 0 à 3 000 m.s⁻¹, ce qui est plus large que la distribution observée pour l'élimination de l'eau dans le dimère de méthanol (de 0 à 2 000 m.s⁻¹). La distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée depuis l'agrégat mixte de glycine est encore plus large, elle s'étend jusqu'à 4 000 m.s⁻¹. Comme observé avec l'élimination de l'eau depuis le dimère de méthanol protoné, les deux distributions de vitesse des agrégats de glycine ne sont pas bien ajustées par une seule distribution de Maxwell-Boltzmann mais elles sont très bien ajustées par la somme de deux Maxwell-Boltzmann, une à basse vitesse (en bleu) et une à plus haute vitesse (en vert). Dans les deux agrégats de glycine, c'est la distribution de Maxwell-Boltzmann verte, celle à plus haute vitesse, qui est majoritaire, par contraste avec ce qui est observé sur le méthanol. La

présence de deux Maxwell-Boltzmann dans les distributions de vitesse mesurées nous conduit à étudier les états de transition pour la réaction d'élimination de l'eau dans le dimère de glycine protoné et dans le dimère mixte.

2.4.2. Recherche d'états de transition pour la réaction de polymérisation

a. Le cas du dimère de glycine protoné

Une étude de la formation de liaisons peptidiques à partir de réactions ion-molécule en phase gazeuse a été réalisée par Redondo *et al.* [81]. Ils ont considéré la réaction entre la glycine protonée et la glycine neutre, ainsi que la réaction entre deux molécules de glycine neutres. Deux mécanismes différents, « concerté » et « par étape », ont été étudiés. Les deux mécanismes montrent des barrières énergétiques significativement plus élevées pour la réaction entre molécules neutres. Les barrières sont différentes selon les sites de protonation de la glycine et, selon le mécanisme, le site de protonation du dipeptide de glycine produit est différent.

Nous avons étudié les chemins de réaction à partir des structures des deux états de transition proposés par Redondo *et al.* pour la réaction entre la glycine et la glycine protonée. Les résultats sont présentés dans la Figure II.23. L'*IRC* a été réalisé au niveau HF/6-21G. Les structures des états de transition et des minima sont optimisés au niveau de théorie M06-2X/6-311G++(2df,p). Pour chaque structure, les fréquences propres ont été calculées pour s'assurer qu'il s'agissait bien d'un minimum sur la surface d'énergie potentielle ou d'un état de transition. Les niveaux d'énergie contiennent le *ZPE*, corrigé par le facteur correspondant à la théorie utilisée (0,9663 [22]). La totalité de l'espace des conformères n'a pas été exploré en détail dans les chemins de réaction. L'article de Paizs *et al.* [82] présente une étude de la mobilité du proton et des changements de conformation du dipeptide de glycine et montre que de tels processus nécessitent peu d'énergie (typiquement moins d'un eV pour le transfert du proton entre les azotes).

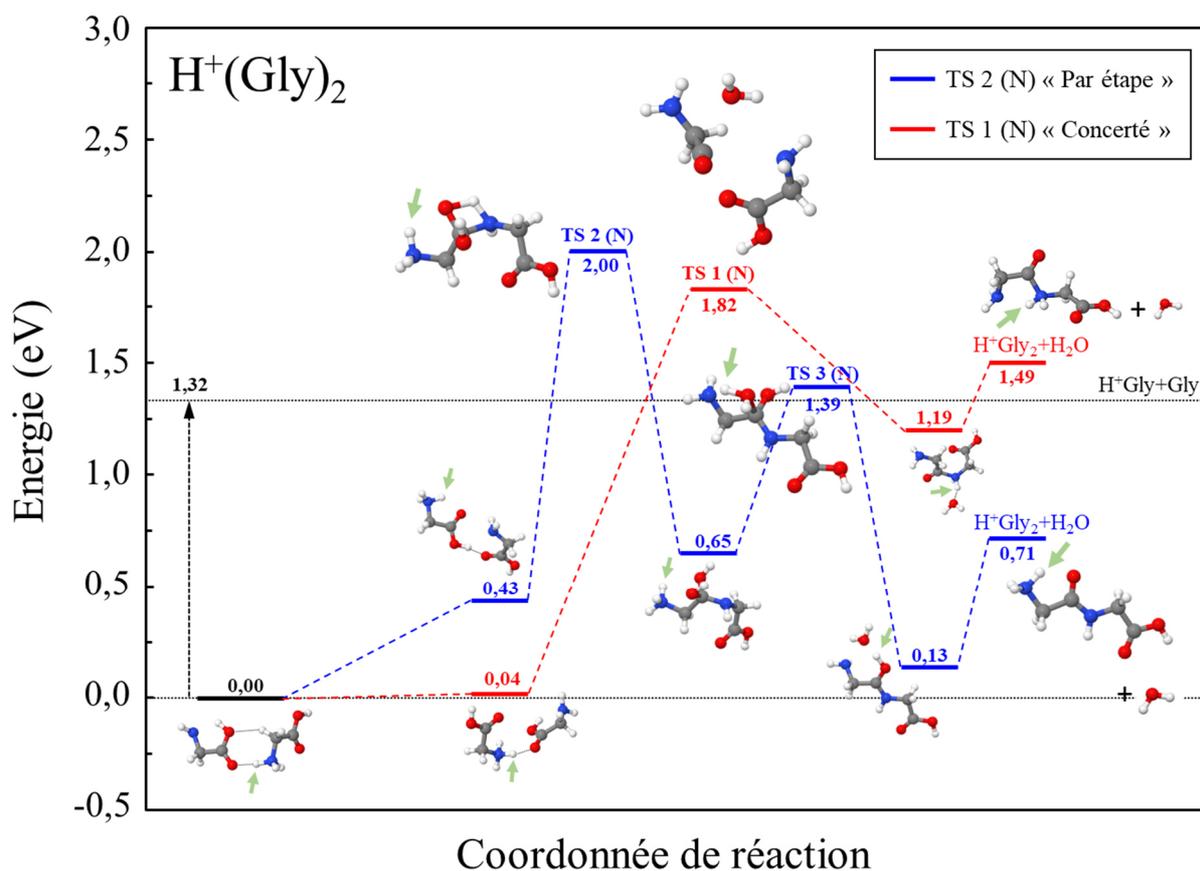


Figure II.23 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) pour la formation du dipeptide de glycine depuis un agrégat de glycine pur. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+(Gly)_2$. La flèche noire verticale indique le processus d'évaporation d'une molécule de glycine depuis l'agrégat.

Les deux mécanismes identifiés par Redondo *et al.* permettent d'expliquer la formation du dipeptide à partir de l'agrégat de glycine pur. Le mécanisme impliquant la barrière de réaction la plus basse (1,82 eV) est un mécanisme « concerté » (en rouge), la réaction a lieu entre le groupe amine protoné ($-NH_3^+$) et le groupe acide ($-COOH$). Cet état de transition conduit à la formation du dipeptide protoné sur le groupe amide. Le deuxième mécanisme a une barrière de réaction plus élevée (2,00 eV) et il est du type « par étape ». Dans ce mécanisme, le groupe amine neutre réagit avec le groupe acide pour former un complexe intermédiaire et l'élimination de l'eau a lieu à partir de ce complexe. Les deux états de transition ont des barrières d'énergie qui sont supérieures à l'énergie nécessaire pour évaporer une molécule de glycine (1,32 eV).

La présence du proton sur le site de formation de la liaison peptidique diminue la barrière d'énergie nécessaire pour former le dipeptide. De plus, les deux chemins de réaction produisent des conformères différents. La différence d'énergie entre l'état de transition et l'énergie des produits pour le chemin bleu (1,29 eV) est beaucoup plus importante que celle du chemin rouge (0,33 eV). L'énergie disponible pour la redistribution est plus faible lors de l'élimination de la molécule d'eau par le chemin rouge que par le chemin bleu. La présence de ces deux états de transition est en accord qualitatif avec la présence de deux distributions de Maxwell-Boltzmann dans la distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée. La différence de seuil de réaction entre les deux chemins est plus faible que dans le cas du méthanol mais les produits de réactions sont nettement plus bas en énergie pour le chemin TS2(N), ouvrant, pour ce chemin, la possibilité de *KER* plus élevés. Le développement du modèle statistique décrivant la compétition entre plusieurs chemins de réaction pourrait permettre la mise en place d'un lien quantitatif entre les résultats de *DFT* et les distributions de *KER* mesurées.

Avant de présenter les résultats sur la formation du tripeptide, nous présentons dans la Figure II.24 la comparaison quantitative de nos résultats avec ceux décrits par Redondo *et al.* [81] pour le chemin de réaction associé à l'état de transition TS1(N). Dans cette figure, la référence correspond à l'énergie de la glycine et de la glycine protonée infiniment éloignées l'une de l'autre. Le chemin de réaction représenté en bleu est celui calculé par Redondo *et al.* : l'*IRC* est réalisé au niveau de théorie B3LYP/6-311G+(d,p) avec optimisation au niveau de théorie B3LYP/6-311G+(d,p) des structures pour le point col et les minima relatifs et calculs de l'énergie avec CCSD(T)/6-311++G(d,p). Nous avons effectué plusieurs calculs pour assurer notre démarche. L'état de transition et les minima relatifs ont été réoptimisés au niveau M06-2X/6-311++G(2df,p) et l'énergie a été calculée avec CCSD(T)/6-311++G(2df,p). Les énergies correspondantes (-0,52 eV – 0,33 eV – -0,12 eV) reportées en vert dans la Figure II.24 sont très similaires à celles de Redondo *et al.* (-0,47 eV – 0,33 eV – -0,11 eV). Pour l'état de transition et pour les produits de la réaction, la méthode M06-2X/6-311++G(2df,p) donne des énergies légèrement supérieures à celles données par la méthode CCSD(T). Partant de l'état de transition, l'*IRC* (*Intrinsic Reaction Coordinate*) a été effectué avec la méthode HF/6-21G (en noir) et les structures ont été réoptimisées en M06-2X/6-311++G(2df,p) (en rouge). Dans ce travail, l'*IRC* effectué en HF/6-21G amène à une structure légèrement différente, très proche de l'état fondamental du dimère de glycine protoné et d'énergie plus basse que la structure indiquée dans la première partie du chemin de réaction de Redondo *et al.* [81]. De même, dans la seconde partie du chemin de réaction, l'*IRC* HF/6-21G a mis en évidence un autre minimum secondaire.

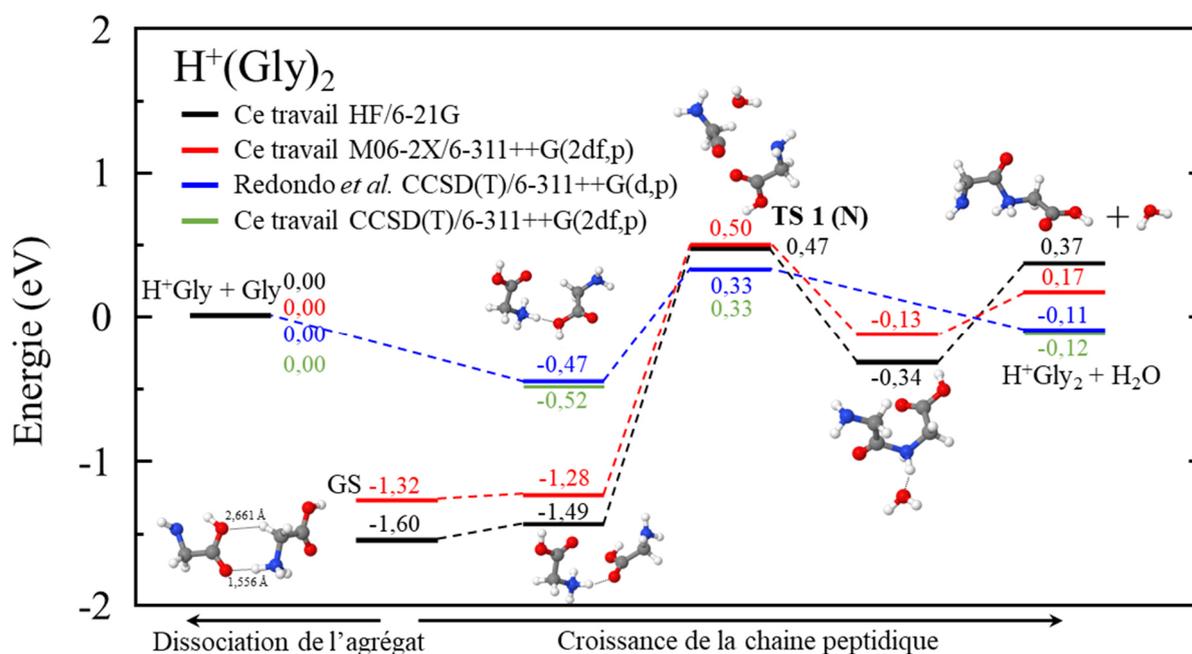


Figure II.24 : Profil de réaction calculé via différentes méthodes de chimie quantique et comparé aux résultats de Redondo *et al.* [81] pour la formation du dipeptide de glycine depuis un agrégat de glycine pur. Les calculs initialement obtenus en HF/6-21G (en noir) sont optimisés en M06-2X/6-311G++(2df,p) (en rouge). Les calculs de Redondo en CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) (en bleu) sont comparés à nos calculs en CCSD(T)/6-311++G(2df,p)//M06-2X/6-311++G(2df,p) (en vert). La structure avant l'état de transition (TS) est différente dans nos calculs (rouge et noir) et dans les calculs de Redondo (bleu). GS désigne l'état fondamental du dimère de glycine protoné. La référence en énergie correspond aux molécules séparées $H^+Gly+Gly$ (0,00 eV).

b. Le cas du dimère mixte de glycine et de dipeptide protoné

La recherche des états de transition pour la réaction de formation du tripeptide dans l'agrégat mixte glycine-dipeptide de glycine protoné a été construite à partir d'une réflexion sur la place du proton et son rôle dans la réaction. Les calculs ont été orientés selon deux axes : la place du proton dans le conformère de départ (sur la glycine ou sur le dipeptide) et la place du proton sur le site de réaction ou éloigné de celui-ci. La Figure II.25 montre deux chemins de réaction calculés en M06-2X pour la formation du tripeptide de glycine à partir du dimère mixte de glycine.

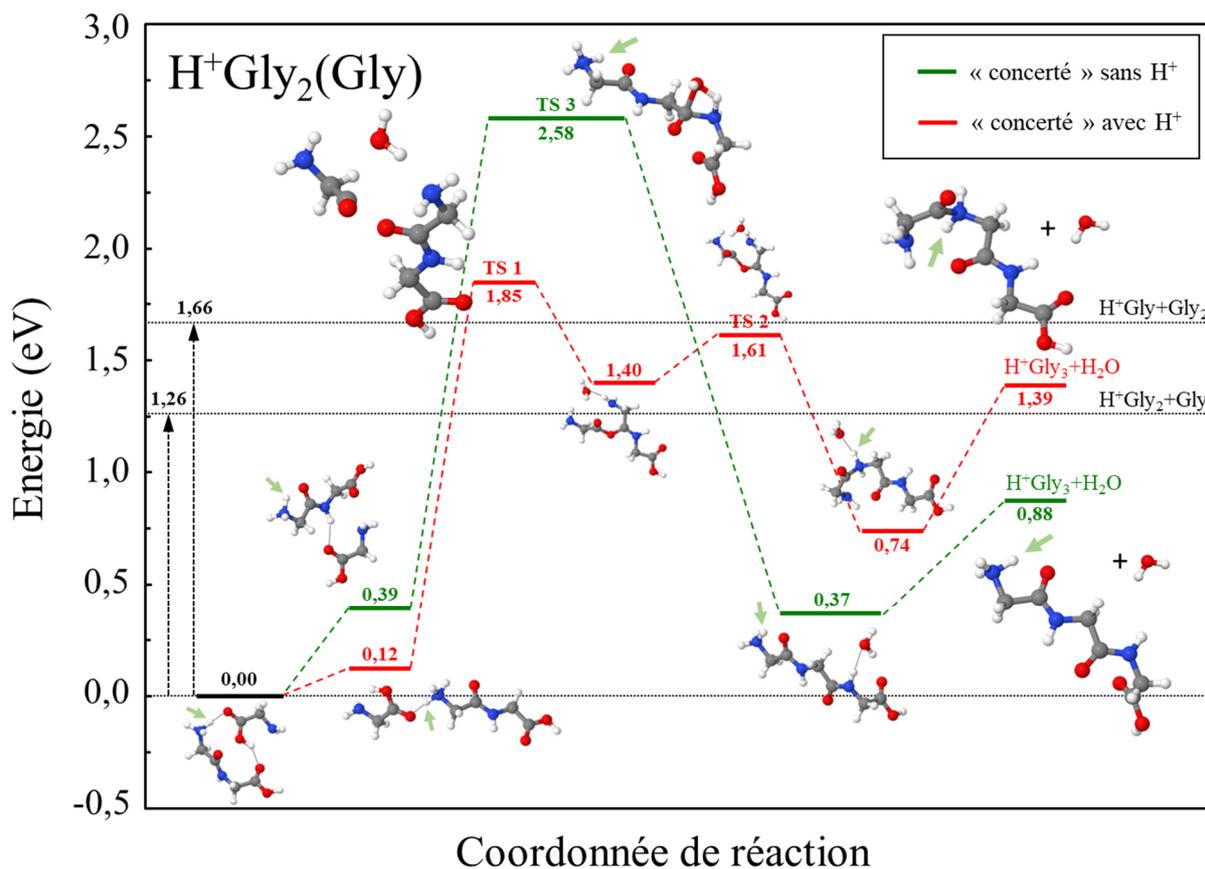


Figure II.25 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte, dans le cas où le proton se trouve sur le dipeptide de glycine $H^+Gly_2(Gly)$, avec (en rouge) et sans (en vert) présence du proton sur le site de formation de la liaison peptidique. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat.

Le chemin représenté en rouge, dont le seuil est donné par l'état de transition TS1, présente la formation de la liaison peptidique à partir de la réaction entre le groupe amine protoné et le groupe acide. Pour le chemin en vert, associé à l'état de transition TS2, la réaction intervient entre le groupe amine neutre et le groupe acide. Selon la dénomination de Redondo *et al.*, ces deux chemins ressemblent à des mécanismes de type « concerté » calculés pour la réaction entre deux molécules. Dans nos calculs, initialement, pour les deux chemins, le proton est sur le dipeptide de glycine. Cependant, le proton est éloigné du site de réaction dans le cas du chemin vert alors que le proton est sur le site de la réaction pour le chemin rouge et participe à une liaison hydrogène. L'état de transition TS1 ressemble à celui obtenu par Redondo *et al.* pour la réaction entre une molécule de glycine et une glycine protonée. Les calculs d'IRC (HF/6-21G) présentent un puits de potentiel intermédiaire où une molécule d'eau oscillerait

entre les deux azotes et un second état de transition noté TS2, plus bas en énergie que l'état de transition TS1. Le tripeptide de glycine formé par ce chemin de réaction est protoné sur l'azote de la liaison peptidique. Le second chemin associé à l'état de transition TS3 conduit à la formation de la liaison peptidique sans l'implication du proton. Le tripeptide ainsi formé est protoné sur le groupe amine en bout de chaîne. Ce second chemin d'énergie de seuil plus élevé ressemble à celui obtenu par Redondo *et al.* pour la réaction entre deux molécules de glycine neutres. Ainsi, en comparant les deux chemins, on remarque que la présence du proton sur le site de formation de la liaison produit un état de transition plus bas (1,85 eV) que lorsque le proton est absent (2,58 eV). Par ailleurs, la présence du proton sur le site de formation de la liaison implique la formation d'un conformère de tripeptide de glycine moins lié (1,39 eV), comparé à celui formé quand le proton est loin du site de réaction (0,88 eV).

La Figure II.26 présente deux autres chemins de réaction. Ils ont été obtenus avec, en point de départ, un autre conformère du dimère mixte où le proton est initialement sur la glycine. Le chemin tracé en vert est associé à l'état de transition TS4 et représente un chemin où le proton est éloigné des sites où se forme la liaison. On remarquera qu'il participe à la liaison dans la structure du conformère de départ et que cette liaison, qui ne fait pas intervenir les sites de réaction, va subsister tout au long du chemin. Le conformère du tripeptide de glycine ainsi formé est protoné sur l'azote en bout de chaîne. Le chemin rouge associé à l'état de transition TS5 montre un mécanisme où le proton est situé sur le site de la réaction. Ce mécanisme est proche de celui obtenu avec le dimère de glycine protoné. Le conformère de tripeptide de glycine ainsi formé conserve le proton à proximité de la liaison peptidique et son énergie est plus élevée que pour le chemin précédent.

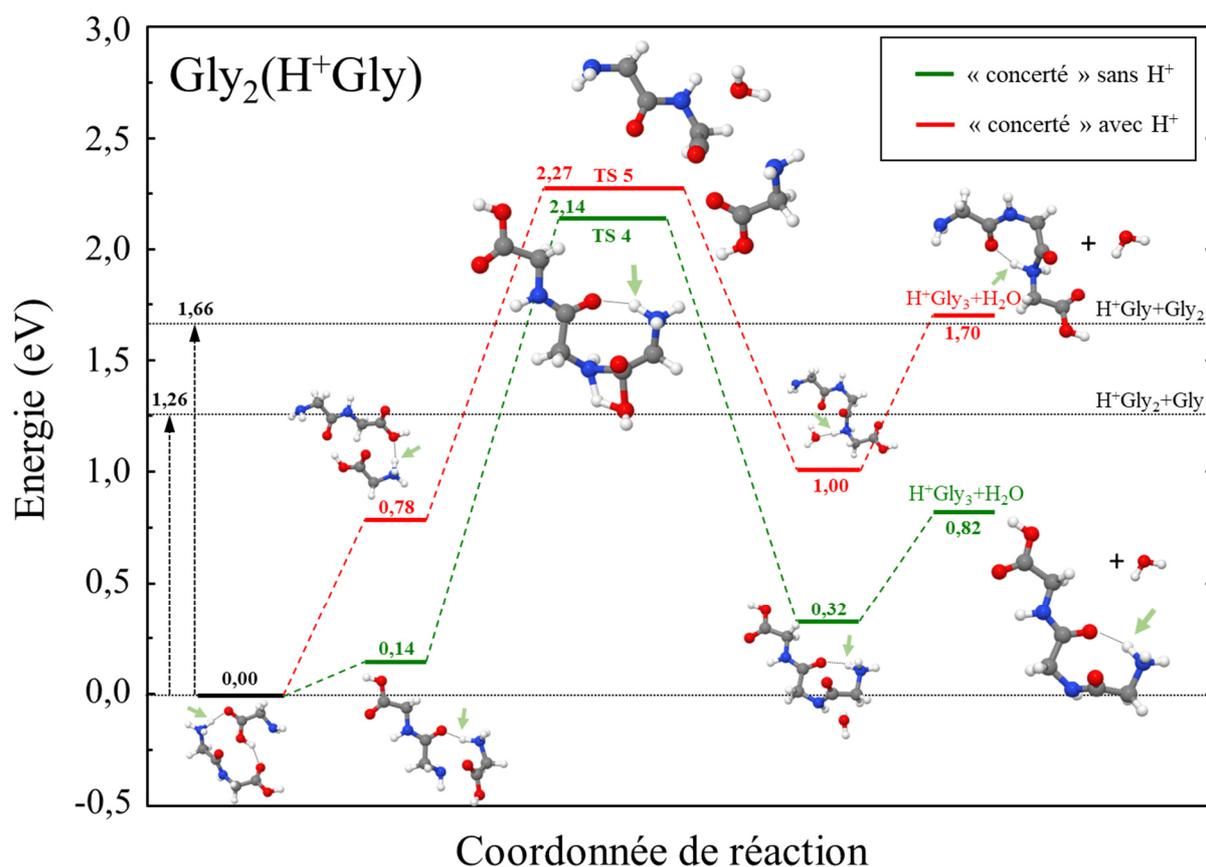


Figure II.26 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte, dans le cas où le proton se trouve sur la glycine $\text{Gly}_2(\text{H}^+\text{Gly})$, avec (en rouge) et sans (en vert) présence du proton sur le site de formation de la liaison peptidique. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $\text{H}^+\text{Gly}_2(\text{Gly})$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat.

Dans la Figure II.26, la barrière pour la formation de la liaison peptidique sans implication directe du proton (2,14 eV) est légèrement plus faible que celle avec implication directe du proton (2,27 eV). Ceci contraste avec les calculs effectués lorsque le proton est sur le dipeptide de glycine. L'analyse des structures montre que la petite taille de la glycine permet de rendre le proton disponible pour créer une liaison stabilisante avec le dipeptide de glycine lors de la polymérisation. Comme pour les chemins présentés précédemment, ces deux autres chemins correspondent également à des mécanismes de type « concerté » selon la dénomination de Redondo *et al.*.

Deux mécanismes « par étape » ont été étudiés et sont présentés dans la Figure II.27. Un chemin est étudié à partir d'un conformère de départ où le proton est sur le dipeptide de glycine

(en bleu). Ce chemin présente deux états de transition dont le plus élevé est TS9. Le mécanisme présente plusieurs étapes dont l'une (TS8) peut être rapprochée de la réaction entre molécules neutres décrite par Redondo *et al.* alors que l'étape TS9 se rapproche de la réaction entre une molécule neutre et une molécule protonée. Le tripeptide de glycine ainsi formé est protoné sur un oxygène. Un second chemin (en rose) est étudié avec, au départ, le proton sur la glycine. Le seuil de réaction est donné par l'état de transition TS6. Le proton stabilise le TS6 en formant une liaison hydrogène. Le tripeptide de glycine formé par ce chemin est aussi protoné sur l'oxygène.

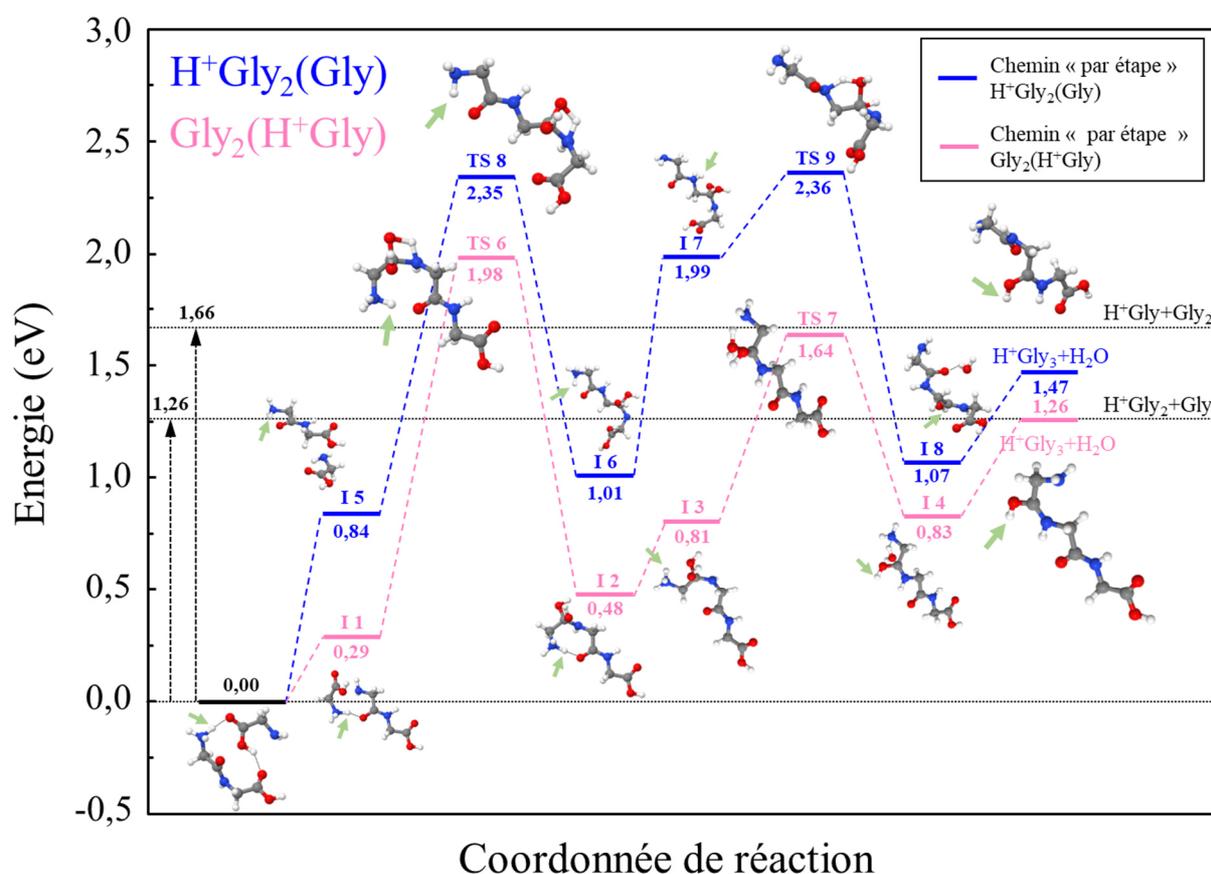


Figure II.27 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte par un chemin « par étape » avec formation d'un complexe intermédiaire et dans le cas où le proton se trouve sur la glycine $Gly_2(H^+Gly)$ (en rose) ou sur le dipeptide de glycine $H^+Gly_2(Gly)$ (en bleu). Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat.

Dans la Figure II.27, la barrière d'énergie associée au chemin lorsque le proton est sur le dipeptide de glycine est plus grande (2,36 eV) que lorsque le proton est sur la glycine (1,98 eV).

On remarque, en analysant les structures, que ceci résulte de la formation d'une liaison hydrogène par le proton quand celui-ci est sur la glycine. Ainsi, sans être directement présent sur le site de formation de la liaison, il a une influence sur l'énergie de l'état de transition.

La Figure II.28 reproduit les différents chemins de réaction étudiés, dans une présentation simplifiée. Pour les six mécanismes, nous avons représenté les conformères du dimère mixte protoné, l'état de transition qui indique le seuil de la réaction, et le conformère de tripeptide de glycine formé.

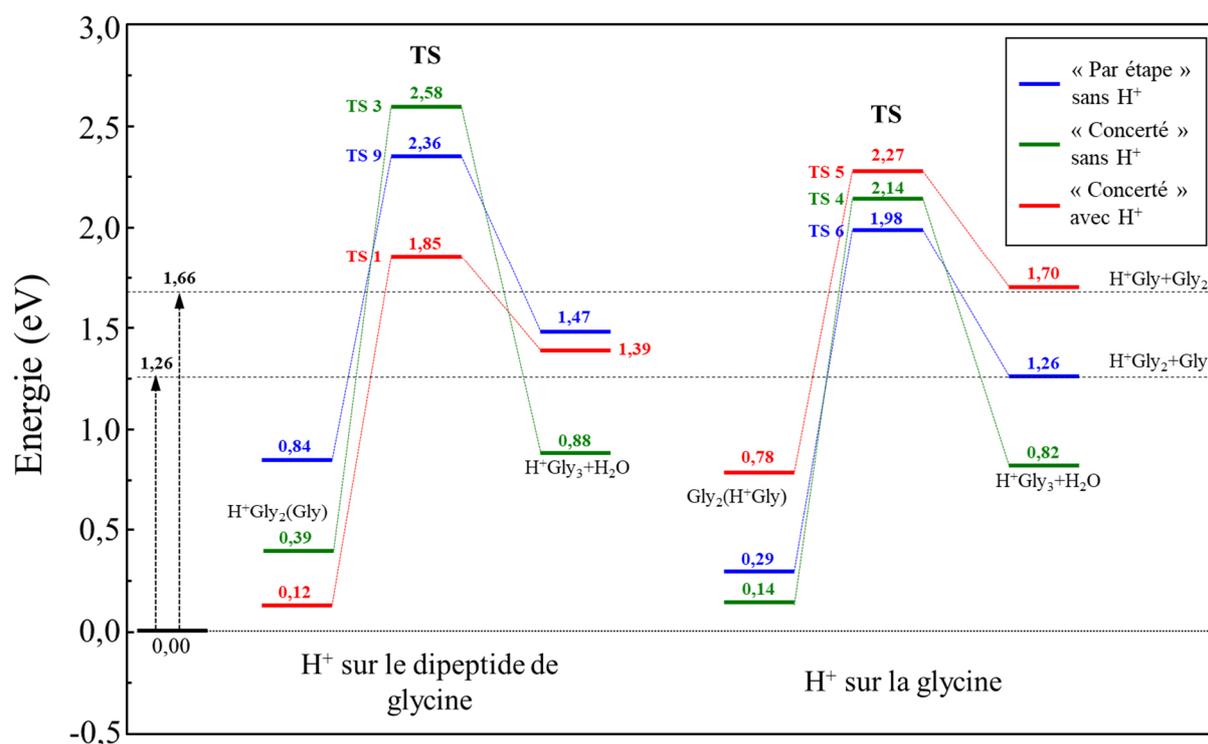


Figure II.28 : Profil de réaction résumant les chemins menant à la formation du tripeptide de glycine dans le cas où le proton se trouve sur le dipeptide de glycine lors de la réaction (à gauche) ou sur la glycine (à droite). Uniquement les énergies de l'état initial, de l'état de transition et de l'état final sont montrées.

Quand on considère ces résultats en regard des mesures de *KER*, il est nécessaire de considérer le seuil de réaction mais aussi l'énergie minimum du conformère obtenu. On peut ainsi considérer deux groupes : le chemin TS1 présente le seuil le plus bas et la différence d'énergie entre le seuil et celle du conformère ainsi formé est la plus faible (0,46 eV). Ce chemin de réaction peut produire une distribution avec des valeurs de *KER* plus faibles que les autres chemins. Quand augmente l'énergie interne dans l'agrégat, les autres chemins entrent successivement en compétition. La différence entre l'énergie de seuil et celle du conformère est supérieure pour ces autres chemins (0,57, 0,72, 0,89 eV pour TS5, TS6, TS9, respectivement) et le seuil étant plus élevé, la distribution de *KER* associée sera décalée vers des *KER* plus élevés

par rapport à la contribution du chemin TS1. Les chemins TS4 et TS3 se singularisent par la valeur particulièrement élevée entre la barrière et l'énergie du conformère produit (1,32 et 1,70 eV pour TS4 et TS3, respectivement). Les valeurs de seuil et valeurs de différence seuil-produit des réactions sont similaires à celles observées sur le méthanol. Le seuil du chemin TS3 est particulièrement élevé. Ce chemin pourrait rentrer en compétition avec la fragmentation des molécules. Malgré leur différence, les chemins TS4 et TS3 peuvent être associés à un groupe avec les chemins TS5, TS6 et TS9. Le chemin TS1 et ce groupe de chemin pourraient être à l'origine des deux contributions observées dans la distribution de *KER*.

Comme pour le dimère de glycine protoné, la barrière la plus basse pour effectuer la réaction (1,85 eV) est plus haute que la barrière pour évaporer une glycine (1,26 eV) et que celle pour évaporer un dipeptide de glycine (1,66 eV). Cela contraste par rapport au méthanol et la compétition évaporation versus réaction pourrait être à l'origine des valeurs de *KER* globalement plus élevées observées avec la glycine. Cependant, ce raisonnement qualitatif s'appuie sur une description de type *PST*, avec la redistribution complète de l'énergie avant la séparation des produits de réaction. De plus, la taille des molécules augmentant, le nombre de conformères et de chemins de réaction va croissant, augmentant la complexité des études de *DFT*.

Conclusion

Une grande variété d'agrégats protonés a été produite sur le dispositif DIAM. Les spectres de masse d'ions et d'agrégats chargés positivement, produits dans la source par impact électronique après détente adiabatique du gaz porteur dopé d'une vapeur de molécules – eau pure, eau deutérée, pyridine avec eau, méthanol avec et sans eau, glycine avec et sans eau – sont comparés. Selon la molécule d'intérêt, les spectres de masse des agrégats protonés produits diffèrent. Les expériences réalisées avec glycine révèlent encore un autre comportement. Dans les deux spectres, avec ou sans eau, chaque spectre est dominé par la présence des agrégats mixtes composés du dipeptide de glycine protoné et d'une ou plusieurs molécules de glycine $H^+Gly_2(Gly)_{n=1-4}$. Le dimère de glycine est observé mais dans une moindre proportion. La molécule de 2,5-diketopiperazine (DKP) protonée a également été observée. Les spectres de masse montrent aussi la présence de polypeptides : le tripeptide de glycine protoné et le tétrapeptide de glycine protoné.

Les affinités protoniques de ces petits agrégats moléculaires ont été calculées avec la théorie de la fonctionnelle de la densité M06-2X avec le *basis set* 6-311++G(2df,p). La méthode B3LYP avec le même *basis set* a été utilisée pour comparaison avec les résultats de la littérature. Les affinités protoniques calculées ici sont des affinités adiabatiques, les structures des états fondamentaux ont été optimisées pour les espèces neutres et les espèces protonées au même niveau de théorie. Les résultats montrent que l'affinité protonique du tripeptide est plus grande que celle du dipeptide, elle-même plus grande que celle de la glycine. L'affinité protonique du dimère de glycine pur se situe entre celle du dipeptide et celle du tripeptide. Le dimère mixte a la plus grande affinité protonique. L'affinité protonique du DKP est la plus faible de toutes les espèces étudiées. Ces observations sont valables pour les différentes méthodes et les différentes températures. Les résultats présentés sont en bon accord avec la littérature (théorie et expérience) quand la comparaison est possible. À notre connaissance, le dimère mixte dipeptide de glycine et glycine n'avait pas été étudié.

La production de différentes séries d'agrégats moléculaires protonés, observée dans DIAM, peut être mise en regard des résultats obtenus pour l'affinité protonique des différentes espèces. Le dimère mixte dipeptide-glycine présente l'affinité protonique la plus grande de toutes les espèces calculées et dans le spectre de masse de production d'agrégats avec de la glycine dans la source, c'est la série d'agrégats mixtes dipeptide et molécule de glycine qui domine, le dimère étant l'espèce la plus abondante. Différemment, dans le cas du méthanol sans

présence d'eau, les agrégats de méthanol protonés dominent largement le spectre. Mais, comme dans le cas de la glycine, on observe l'agrégat mixte formé du diméthyléther protoné et de molécules de méthanol. On notera que la différence d'affinité protonique entre le diméthyléther et le méthanol est similaire à celle entre le dipeptide de glycine et la molécule de glycine. Or, contrairement au cas de la glycine, les agrégats de méthanol purs sont produits plus abondamment que les agrégats protonés mixtes de diméthyléther et molécule de méthanol. Ces résultats montrent que la différence d'affinité protonique est à prendre en compte mais aussi sa valeur absolue : les affinités protoniques du couple glycine et dipeptide de glycine sont nettement supérieures à celles du couple méthanol et diméthyléther. D'autres facteurs, liés à l'espace de phase accessible dans ces situations manifestement hors équilibre où se forment ces agrégats, peuvent aussi être pris en compte. En présence d'eau, il est à souligner que l'on observe systématiquement la série d'agrégats d'eau purs pour toutes les molécules d'intérêt. Si l'affinité protonique d'une molécule d'eau est faible, l'affinité protonique croît avec le nombre de molécules. Ainsi, à partir de cinq molécules d'eau, elle est supérieure à celle de la pyridine, par exemple.

DIAM permet d'observer de manière statistique la relaxation post-collisionnelle d'un grand nombre d'agrégats préalablement sélectionnés et les mesures quantitatives peuvent être comparées avec les résultats de modèles décrivant les conséquences de la redistribution de l'énergie dans l'agrégat. Les expériences effectuées à la fois sur les agrégats d'eau purs et sur les agrégats mixtes avec la pyridine permettent d'observer l'impact d'une impureté sur la relaxation post-collisionnelle d'agrégats d'eau protonés. Les distributions de vitesse de la molécule d'eau évaporée par un agrégat d'eau pur protoné et un agrégat d'eau dopé par un ion pyridinium ont été mesurées par la méthode COINTOF-VMI. Le fait marquant est associé au pic basse vitesse. L'excitation locale de la pyridine produit une distribution de Maxwell-Boltzmann à basse vitesse décalée par rapport à celle résultant de l'excitation locale d'une molécule d'eau. Ce décalage des pics à basse vitesse montre que moins d'énergie est disponible pour évaporer une molécule d'eau quand la pyridine est excitée. Ces résultats montrent que, pour les agrégats mixtes pyridinium et eau, l'évaporation d'une molécule d'eau prend place avant une redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat. Alors que l'hydronium est directement lié à plusieurs molécules d'eau, le principal vecteur du transfert d'énergie entre le pyridinium et les molécules d'eau est le proton localisé sur le site azoté du pyridinium. Ainsi, la pyridine stocke l'énergie déposée lors de la collision et cette énergie n'est pas immédiatement disponible pour évaporer une molécule d'eau. Un tel mécanisme dans

l'atmosphère peut être directement relié à la croissance d'agrégats moléculaires et, par conséquent, aux premières étapes de la nucléation des aérosols. Dans l'atmosphère, l'énergie cinétique d'une nouvelle molécule d'eau qui se condense sur un agrégat peut être absorbée par la pyridine et n'est pas directement disponible pour évaporer une molécule d'eau. Ainsi, la croissance des petits agrégats d'eau est favorisée par la présence du pyridinium. De plus, lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, la croissance de l'affinité protonique de l'eau favorise la migration du proton vers les molécules d'eau. La pyridine neutre peut alors être évaporée et l'agrégat d'eau protoné a une taille suffisante pour poursuivre sa croissance. Ainsi, la pyridine, à la différence, par exemple, de l'acide sulfurique, ne reste pas dans l'agrégat, mais peut recommencer un processus de formation d'un nouvel agrégat d'eau après capture d'un autre proton.

L'étude de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné $H^+(MeOH)_2$ dans DIAM met en évidence la compétition entre l'évaporation d'une molécule de méthanol et la réaction unimoléculaire de formation du diméthyléther. La mesure de la distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée lors de la formation du diméthyléther a mis en évidence la présence de deux composantes de type Maxwell-Boltzmann. La présence de ces deux composantes a conduit à rechercher par calculs *DFT* un deuxième état de transition pour cette réaction. Les deux états de transition et leur chemin de réaction associés appelés TS2 et TS3 ont été déterminés. L'expérience a permis la mesure des rapports de branchement entre les trois processus : l'évaporation d'une molécule de méthanol, la réaction d'élimination de l'eau par le chemin TS2, et cette même réaction par le chemin TS3. Les rapports de branchement montrent que 5 % des événements sont repartis de manière équitable entre les deux chemins qui amènent à la formation de diméthyléther via l'élimination d'une molécule d'eau et 95 % des événements sont des processus d'évaporation sans fragmentation. En effet, après l'évaporation, la molécule neutre ou l'ion méthanol protoné peuvent fragmenter, ces deux possibilités étant observées en même proportion. Les aspects énergétiques pour ces canaux de relaxation ont été étudiés par *DFT* au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Les résultats – énergies et fréquences de vibration pour l'état fondamental du réactif – des produits de réaction et des états de transition sont utilisés dans une simulation de type Monte-Carlo permettant de quantifier la compétition entre les différents canaux de relaxation à partir de la théorie de l'espace de phase (*PST*). D'une part, la simulation s'appuie sur les constantes de temps et distributions de *KER* calculées avec *PST*, pour chaque canal de dissociation et une valeur d'énergie interne donnée de l'agrégat. D'autre part, la simulation prend en compte les conditions expérimentales : la durée pour la relaxation de l'agrégat et la large gamme de dépôt d'énergie mise en jeu. La comparaison des

résultats expérimentaux – rapport de branchement et distribution d'énergie cinétique libérée – avec ceux de la simulation, montre un désaccord important pour les rapports de branchement. Cependant, les distributions de *KER* produisent des valeurs moyennes absolues et des décalages entre les distributions proches des valeurs expérimentales. Par ailleurs, ces résultats montrent que la description théorique est contrainte par la mesure des rapports de branchement et des distributions d'énergie cinétique libérée dans chaque canal, lors de la relaxation de l'agrégat dans une fenêtre de temps fixée, après une excitation par une collision unique à haute vitesse. Par ailleurs, le modèle tel qu'il est construit produit des informations non accessibles directement par l'expérience mais montrant d'autres aspects de la redistribution de l'énergie : corrélation, pour chaque canal de relaxation, entre l'énergie interne de l'agrégat et l'énergie cinétique libérée, corrélation entre l'énergie interne de l'agrégat et celle du fragment chargé ou celle du fragment neutre. On notera l'enjeu de tels modèles pour quantifier les observations ; l'énergie interne des fragments libérés en phase gazeuse peut être émise, sur des échelles de temps plus grandes, sous forme de rayonnement.

Dans une seconde étape, le modèle a été ajusté aux résultats expérimentaux en ne modifiant que les valeurs des constantes de temps. Un facteur ne dépendant pas de l'énergie interne sur les constantes de temps calculées pour les différents chemins permet d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. L'expérience permet l'observation de l'évaporation d'une molécule sans fragmentation mais on observe aussi la fragmentation d'une molécule neutre ou celle du méthanol protoné après évaporation. Le modèle statistique, qui s'appuie sur la redistribution complète de l'énergie, favorise largement la fragmentation du méthanol chargé. Les observations expérimentales montrent, par conséquent, que le proton reste préférentiellement sur la molécule qui n'a pas été directement impactée lors de la collision. La prise en compte de la fragmentation après évaporation et des rapports de branchement mesurés pour la fragmentation de la molécule évaporée ou celle du méthanol protoné, permet l'interprétation de la forme de la distribution de vitesse de la molécule de méthanol observée pour l'évaporation sans fragmentation. La différence entre la distribution de vitesse ainsi calculée et la distribution de vitesse mesurée laisse apparaître l'évaporation à haute vitesse, qui est observée pour les agrégats de méthanol protonés contenant un plus grand nombre de molécules.

L'ensemble de ces résultats montre que le modèle *PST*, associé à la redistribution complète de l'énergie avant dissociation, ne peut convenir. Cependant les décalages systématiques observés sont des points de référence. La prise en compte de manière spécifique du temps de transfert de l'énergie entre les molécules de l'agrégat pourra être envisagée. Les

résultats obtenus par ce modèle simple, ajustés aux résultats expérimentaux, pourraient être utilisables dans des modèles multi-échelle décrivant les milieux dilués sous irradiation.

L'étude de la relaxation post-collisionnelle dans les agrégats de glycine purs $H^+(Gly)_2$ et dans les agrégats de glycine mixtes $H^+Gly_2(Gly)$ a permis la mise en évidence, d'une part, de la formation du dipeptide de glycine, et d'autre part, de l'allongement de la chaîne peptidique. Comme observé sur le méthanol, la méthode COINTOF-VMI permet l'identification du canal de réaction par la détection corrélée des deux produits de réaction, le neutre et le chargé, après sélection en masse et en énergie de l'agrégat parent. On notera, en observant le spectre des fragments chargés, que lors de la dissociation du dimère mixte, le proton reste préférentiellement sur le dipeptide. Ceci est cohérent avec les différences de valeurs d'affinité protonique. Comme dans le cas du dimère de méthanol, on observe l'évaporation sans fragmentation et la fragmentation des molécules ou des ions moléculaires après évaporation. La méthode COINTOF-VMI a permis la mesure de la distribution de vitesse du fragment neutre produit dans un canal de dissociation donné : distributions de vitesse de la molécule d'eau éliminée lors de la formation du dipeptide dans l'agrégat $H^+(Gly)_2$ et lors de la formation du tripeptide dans l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les distributions mesurées sont très bien ajustées par la somme de deux Maxwell-Boltzmann, ce qui conduit à étudier les états de transition pour la réaction d'élimination de l'eau dans le dimère de glycine protoné et dans le dimère mixte.

Une étude de la formation de liaisons peptidiques à partir de réactions ion-molécule en phase gazeuse a été réalisée par Redondo *et al.* [81]. Considérant la réaction entre la glycine protonée et la glycine neutre, ainsi que la réaction entre deux molécules de glycine neutres, deux mécanismes différents, « concerté » et « par étapes », ont été étudiés. Les deux mécanismes montrent des barrières énergétiques significativement plus élevées pour la réaction entre molécules neutres. Les barrières sont différentes suivant les sites de protonation de la glycine et, suivant le mécanisme, le site de protonation du dipeptide de glycine produit est différent. Les deux mécanismes identifiés par Redondo *et al.* permettent d'expliquer la formation du dipeptide à partir de l'agrégat de glycine pur. Le mécanisme impliquant la barrière de réaction la plus basse est un mécanisme « concerté », dans lequel la réaction a lieu entre le groupe amine protoné et le groupe acide. Cet état de transition conduit à la formation du dipeptide protoné sur le groupe amide. Le deuxième mécanisme a une barrière de réaction plus élevée et il est du type « par étape ». Dans ce mécanisme, le groupe amine neutre réagit avec le groupe acide pour former un complexe intermédiaire et l'élimination de l'eau a lieu à partir de ce complexe. Les deux états de transition ont des barrières d'énergie qui sont supérieures à

l'énergie nécessaire pour évaporer une molécule de glycine. La présence de ces deux états de transition est en accord qualitatif avec la présence des deux distributions de Maxwell-Boltzmann dans la distribution de vitesse mesurée pour la molécule d'eau éliminée. La différence de seuil de réaction entre les deux chemins est faible mais les produits de réactions sont nettement plus bas en énergie pour un des chemins, ouvrant pour ce chemin la possibilité de *KER* plus élevés.

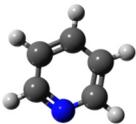
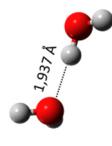
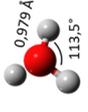
La recherche des états de transition, menant à la réaction de formation du tripeptide dans l'agrégat mixte glycine-dipeptide de glycine protoné, a été orientée selon deux axes : la place du proton dans le conformère de départ (sur la glycine ou sur le dipeptide) et la place du proton sur le site de réaction ou, à l'inverse, éloigné de celui-ci. Six chemins de réaction ont été étudiés : deux mécanismes de type « concerté » et un mécanisme de type « par étape », pour chacun des deux conformères de l'agrégat mixte protoné. Considérant l'ensemble des chemins de réaction étudiés, en regard des mesures de *KER*, il est nécessaire de considérer le seuil de réaction, mais aussi l'énergie minimum du conformère obtenu. Un premier chemin se distingue des cinq autres par un seuil plus bas et la plus faible différence d'énergie entre le seuil et celle du conformère ainsi formé. Ce chemin de réaction peut produire une distribution avec des valeurs de *KER* plus faibles que pour les autres chemins. Quand augmente l'énergie interne dans l'agrégat, les autres chemins entrent successivement en compétition, contribuant à la seconde distribution de Maxwell-Boltzmann dans la distribution de *KER* mesurée. On notera que les valeurs de seuil et les valeurs de différence seuil-produits des réactions sont similaires à celles observées sur le méthanol. Comme pour le dimère de glycine protoné, la barrière la plus basse pour effectuer la réaction est plus haute que la barrière pour évaporer une glycine et que celle pour évaporer un dipeptide de glycine. Cela contraste par rapport au méthanol et la compétition évaporation versus réaction pourrait être à l'origine des valeurs de *KER* globalement plus élevées, observées avec la glycine. Cependant, ce type de raisonnement qualitatif s'appuie sur une description de type *PST*, avec la redistribution complète de l'énergie avant la séparation des produits de réaction. De plus, la taille des molécules augmentant, le nombre de conformères et de chemins de réaction va croissant, augmentant la complexité des études de *DFT*. Le développement du modèle statistique pour décrire la compétition entre plusieurs chemins de réaction pourrait permettre la mise en place d'un lien quantitatif entre les résultats de *DFT* et les mesures de distribution de *KER*.

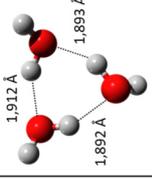
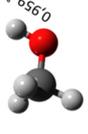
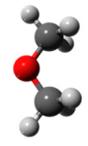
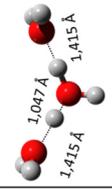
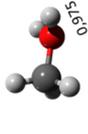
L'ensemble de ces études, développé autour des agrégats moléculaires protonés et notamment autour de la glycine, montre que la formation du dipeptide de glycine et l'allongement de la chaîne peptidique sont observés dans une réaction unimoléculaire, ce qui

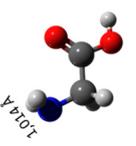
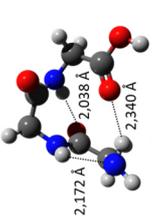
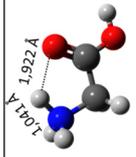
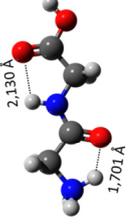
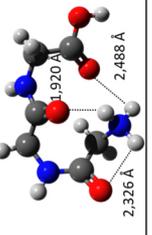
constitue une nouvelle voie pour la formation de chaînes peptidiques en conditions abiotiques. Ce résultat, associé à l'abondance marquée de la production de l'agrégat mixte dipeptide et glycine, révèle que la formation du tripeptide est favorisée par rapport à la seule production de dipeptide par réaction unimoléculaire dans un petit agrégat protoné.

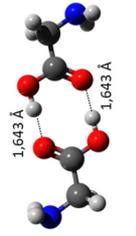
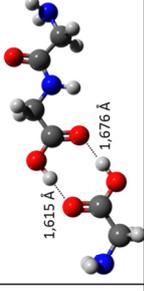
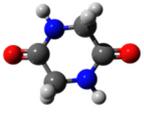
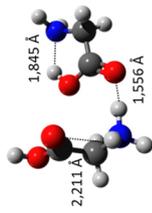
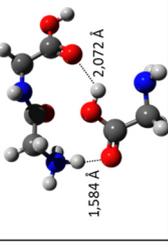
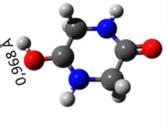
Annexes du Chapitre II

Annexe II.1 : Structures des états fondamentaux des espèces étudiées dans DIAM calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Les espèces neutres sont présentées sur la première ligne et les espèces protonées sur la deuxième ligne. Les structures d'état fondamental optimisées qui sont présentées ici se basent sur des calculs théoriques déjà effectués pour : la glycine neutre [83, 84] et protonée [31], le dipeptide de glycine neutre [85] et protoné [86], le tripeptide de glycine neutre [87] et protoné [88, 89], le dimère de glycine neutre [90] et protoné [91], le DKP neutre [92] et protoné [37]. Ces structures sont aussi observées par différentes techniques expérimentales pour : la glycine neutre [93, 94] et protonée [95], le dipeptide de glycine neutre [96] et protoné [86], le tripeptide de glycine neutre [87] et protoné [88, 89], le dimère de glycine neutre [97] et protoné [98–100], le DKP neutre [92] et protoné [37].

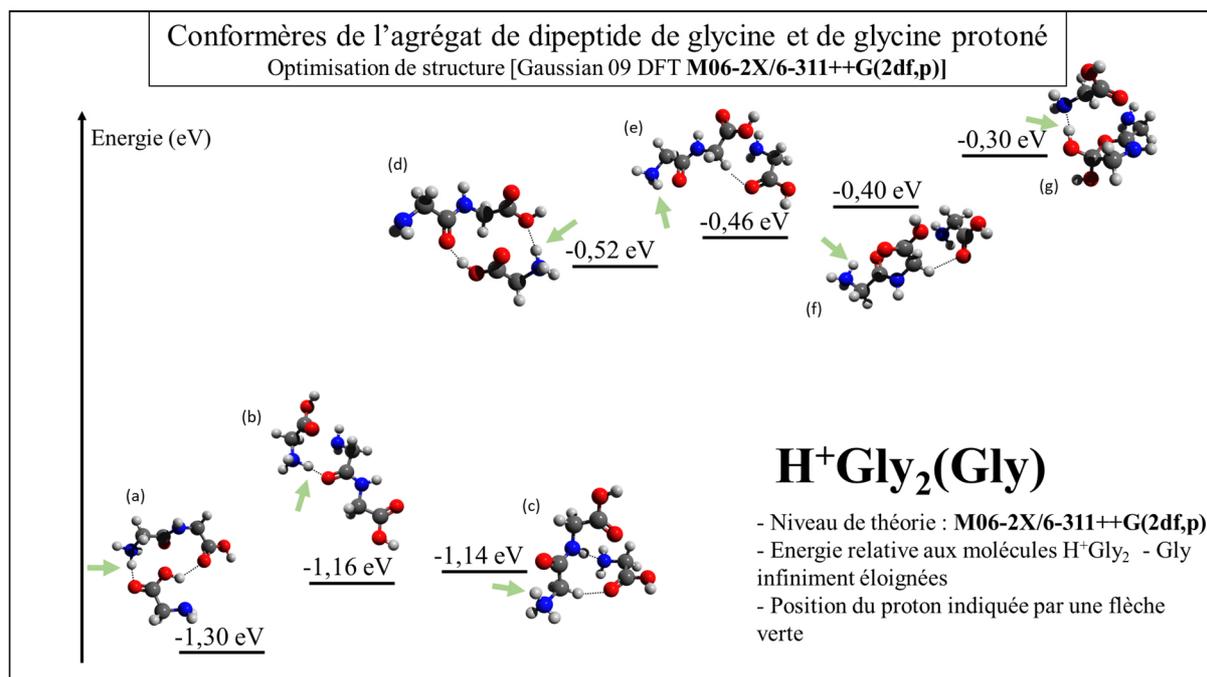
	Pyridine	Eau	Dimère d'eau
Neutre			
Protoné			

	Trimère d'eau	Méthanol	Diméthyléther
Neutre			
Protoné			

	Glycine	Dipeptide de glycine	Tripeptide de glycine
Neutre			
Protoné			

	Dimère pur de glycine	Dimère mixte de glycine	DKP
Neutre			
Protoné			

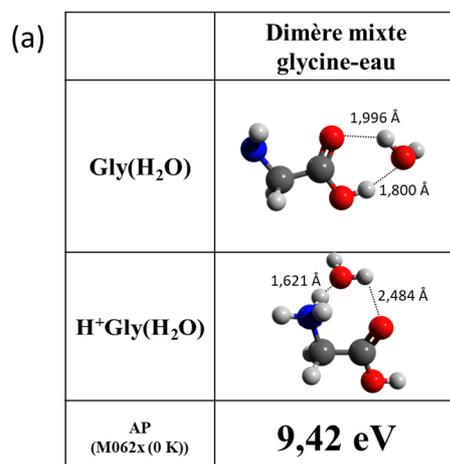
Annexe II.2 : Énergies des conformères de l'agrégat $H^+(Gly_2)Gly$ calculées en utilisant M06-2X/6-311++G(2df,p). Les énergies sont calculées sans contribution thermique (à 0 K) et en prenant en compte la correction de *ZPE* avec comme référence les molécules H^+Gly_2 et Gly infiniment éloignées. La flèche verte indique la position du proton. Les agrégats où le proton se trouve entre les deux molécules sont plus stables. La stabilité diminue quand le proton est lié à un OH ou bien quand il n'est pas impliqué dans une liaison hydrogène avec l'autre molécule.



Annexe II.3 : Tableau des affinités protoniques obtenues dans ce travail comparées aux valeurs de la littérature calculées et mesurées. DKP est l'abréviation de 2,5-diketopiperazine et DME est l'abréviation de diméthyléther.

	AP (eV)	(H ₂ O)	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃	MeOH	DME	Py	Gly	Gly ₂	Gly ₃	Gly ₂ (Gly)	(Gly) ₂	DKP
Ce travail	M06-2X/6-311++G(2df,p) (0 K)	7,09	8,51	9,05	7,71	8,07	9,51	9,02	9,38	9,71	9,98	9,64	8,68
	M06-2X/6-311++G(2df,p) (100 K)	7,11	8,54	9,06	7,73	8,09	9,53	9,04	9,40	9,73	10,02	9,66	8,70
	M06-2X/6-311++G(2df,p) (298.15 K)	7,15	8,60	9,10	7,76	8,12	9,57	9,09	9,45	9,77	10,07	9,71	8,74
	B3LYP/6-311++G(2df,p) (0 K)							9,11	9,50	9,65	9,96	9,73	8,65
CALCULS	Hillebrand et al. (1996) [28] ; MP2(fc)/6-311+G(d)//HF/6-31G(d) (0 K)						9,38						
	Hillebrand et al. (1996) [28] ; MP2(fc)/6-311+G(d,p)//HF/6-31G(d) (0 K)						9,54						
	Ruusuvuori et al. (2013) [27] ; CBS-QB3 (298 K)						9,61						
	Kolboe (2014) [25] ; M06-2X/cc-pVTZ (298 K)	7,23			7,82	8,16							
	Kawai et al. (2003) [26] ; B3LYP/cc-pVTZ (0 K)		8,63	9,21									
	Nasca et Czakó (2021) [33] ; CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (0 K)							9,15					
	Nasca et Czakó (2021) [33] ; CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (298 K)							9,21					
	Topola et al. (1998) [29] ; G2/MP2/6-31G(d) (298 K)							9,21					
	Noguera et al. (2001) [31] ; B3LYP/D95++(d,p) (298 K)							9,22					
	Zhang et al. (1993) [24] ; MP4/6-31G(d)//HF/6-31G(d) (298 K)							9,26	9,69				
	Strittmatter et Williams (1999) [30] ; B3LYP/6-31G(d)//S-VWN/6-31G (298 K)							9,36		9,88			
	Zhang et al. (1994) [35] ; HF/3-21G(d)//HF/6-31G(d) (298 K)									9,88			
	Chung-Phillips (2005) [32] ; B3LYP/6-311++G(d,p) (298 K)							9,15	9,54	9,80			
	Rodriguez et al. (2001) [36] ; B3LYP/6-31++G(d,p) (298 K)									9,70			
	Bouchoux et al. (2015) [34] ; G4MP2, monoconformère (298 K)									9,74			
	Bouchoux et al. (2015) [34] ; G4MP2, mélange de conformères (298 K)									9,79			
Rodriguez et al. (2000) [37] ; B3LYP/6-31++G(d,p) (298 K)												8,67	
EXPERIENCES	Goebbert et Wenthold (2004) [43] méthode cinétique		8,40										
	Hunter et Lias (1998) [42] (NIST)	7,16			7,82	8,21	9,64	9,19	8,21	10,02			
	Lias et al. en (1984) [46] technique de <i>bracketing</i>							9,17					
	Bouchoux et al. (2004) [44] méthode cinétique							9,19					
	Bouchoux et al. (2004) [44] méthode cinétique étendue							9,18±0,03					
	Zhang et al. (1993) [45] technique de <i>bracketing</i>							9,69	9,91				
	Wu et Fenselau (1992) [47] méthode cinétique							9,18	9,50±0,03	9,67±0,02			
	Wu et Lebrilla (1993) [48] technique de <i>bracketing</i>								9,74±0,2	9,82±0,2			
	Rodriguez et al. (2000) [37] méthode cinétique étendue												8,74

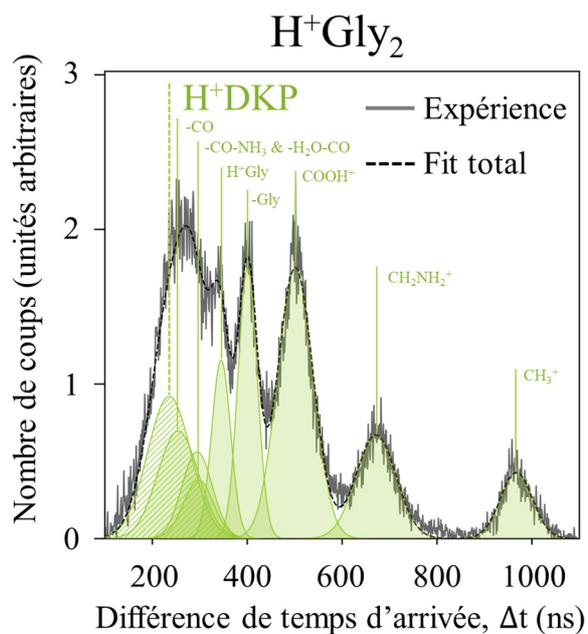
Annexe II.4 : Structures calculées en *DFT* (M06-2X/6-311++G(2df,p)) des états fondamentaux des dimères mixtes glycine-eau neutre et protoné (a). Tableau des énergies calculées correspondantes (b). Ce dimère est présenté ici en annexe car il n'a pas été observé dans DIAM.



(b)

Espèce	Energies M06-2X/6-311++G(2df,p)									
	E _{elec} (eV)	E _{ZP} corrigée (eV)	E _{tot} à 0 K (eV)	E _{thermique} (100 K)		E _{thermique} (298,15 K)		AP (eV)		
				E _{vib} (meV)	E _r +E _t (meV)	E _{vib} (meV)	E _r +E _t (meV)	0 K	100 K	298,15 K
Gly(H₂O)	-9819,6227	2,7815	-9816,8412	16,8	25,9	151,5	77,1	9,4221	9,4452	9,4885
H⁺Gly(H₂O)	-9829,4129	3,1496	-9826,2633	15,3	25,9	149,4	77,1			

Annexe II.5 : Histogramme COINTOF de différence de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le fragment neutre des évènements à deux fragments produits par la relaxation du dipeptide de glycine H^+Gly_2 après une collision unique avec un atome d'argon dans l'expérience DIAM. L'expérience (trait plein gris) est ajustée (trait pointillé noir) par la somme de différents canaux de fragmentation (en vert).



Bibliographie du Chapitre II

- [1] G. Bruny, « Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès de dispositif DIAM », *Univ. Claude Bernard - Lyon I*, p. 154, 2010.
- [2] F. Berthias, « Thermalisation dans une nanogoutte d'eau », *Univ. Claude Bernard - Lyon I*, p. 190, 2016.
- [3] P. Bertier, « Study of solvated molecular ion stability in the gas-phase: cooling and irradiation », *Univ. Claude Bernard - Lyon I*, p. 160, 2017.
- [4] T. Salbaing, « Thermalisation dans une nanogoutte: évaporation versus réactivité », *Univ. Claude Bernard - Lyon I*, p. 185, 2019.
- [5] J. Elm, M. Fard, M. Bilde, et K. V. Mikkelsen, « Interaction of Glycine with Common Atmospheric Nucleation Precursors », *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n° 48, p. 12990-12997, déc. 2013.
- [6] E. Barbaro, R. Zangrando, I. Moret, C. Barbante, P. Cescon, et A. Gambaro, « Free amino acids in atmospheric particulate matter of Venice, Italy », *Atmos. Environ.*, vol. 45, n° 28, p. 5050-5057, sept. 2011.
- [7] E. Barbaro *et al.*, « Free amino acids in Antarctic aerosol: potential markers for the evolution and fate of marine aerosol », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 15, n° 10, p. 5457-5469, mai 2015.
- [8] E. Barbaro *et al.*, « Col Margherita Observatory: A background site in the Eastern Italian Alps for investigating the chemical composition of atmospheric aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 221, p. 117071, janv. 2020.
- [9] P. Renard *et al.*, « Free amino acids quantification in cloud water at the puy de Dôme station (France) », *Clouds and Precipitation/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, preprint, août 2021.
- [10] U. Pedreira-Segade, J. Hao, G. Montagnac, H. Cardon, et I. Daniel, « Spontaneous Polymerization of Glycine under Hydrothermal Conditions », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 8, p. 1669-1677, août 2019.
- [11] K. Altwegg *et al.*, « Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko », *Sci. Adv.*, vol. 2, n° 5, p. e1600285, mai 2016.

- [12] S. Pizzarello, L. B. Williams, J. Lehman, G. P. Holland, et J. L. Yarger, « Abundant ammonia in primitive asteroids and the case for a possible exobiology », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, n° 11, p. 4303-4306, mars 2011.
- [13] A. G. Gale, T. T. Odbadrakh, et G. C. Shields, « Catalytic activity of water molecules in gas-phase glycine dimerization », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 120, n° 20, oct. 2020.
- [14] P. Rousseau *et al.*, « Polypeptide formation in clusters of β -alanine amino acids by single ion impact », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 3818, déc. 2020.
- [15] L. Tiefenthaler, J. Kočišek, et P. Scheier, « Cluster ion polymerization of serine and tryptophan, the water loss channel », *Eur. Phys. J. D*, vol. 74, n° 5, p. 85, mai 2020.
- [16] M. Nihamkin, A. Isaak, A. Albeck, Y. Mastai, et Y. Toker, « Gas Phase Bond Formation in Dipeptide Clusters », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 23, p. 10100-10105, déc. 2020.
- [17] J. L. Alonso, E. J. Cocinero, A. Lesarri, M. E. Sanz, et J. C. López, « The Glycine–Water Complex », *Angew. Chem.*, vol. 118, n° 21, p. 3551-3554, mai 2006.
- [18] I. Braud, S. Zamith, et J.-M. L’Hermite, « A gas aggregation source for the production of heterogeneous molecular clusters », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 88, n° 4, p. 043102, avr. 2017.
- [19] K. C. Fischer, S. L. Sherman, J. M. Voss, J. Zhou, et E. Garand, « Microsolvation Structures of Protonated Glycine and L-Alanine », *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, n° 15, p. 3355-3366, avr. 2019.
- [20] A. G. Gale, T. T. Odbadrakh, B. T. Ball, et G. C. Shields, « Water-Mediated Peptide Bond Formation in the Gas Phase: A Model Prebiotic Reaction », *J. Phys. Chem. A*, vol. 124, n° 20, p. 4150-4159, mai 2020.
- [21] A. G. Gale, T. T. Odbadrakh, et G. C. Shields, « Catalytic activity of water molecules in gas-phase glycine dimerization », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 120, n° 20, oct. 2020.
- [22] J. P. Merrick, D. Moran, et L. Radom, « An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n° 45, p. 11683-11700, nov. 2007.
- [23] W. D. Price, P. D. Schnier, et E. R. Williams, « Binding Energies of the Proton-Bound Amino Acid Dimers Gly·Gly, Ala·Ala, Gly·Ala, and Lys·Lys Measured by Blackbody Infrared Radiative Dissociation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 4, p. 664-673, janv. 1997.
- [24] K. Zhang, D. M. Zimmerman, A. Chung-Phillips, et C. J. Cassady, « Experimental and ab initio studies of the gas-phase basicities of polyglycines », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, n° 23, p. 10812-10822, nov. 1993.
- [25] S. Kolboe, « Proton Affinity Calculations with High Level Methods », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, n° 8, p. 3123-3128, août 2014.

- [26] Y. Kawai *et al.*, « Reactions of protonated water clusters $H+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, n° 1-2, p. 69-73, août 2003.
- [27] K. Ruusuvuori, T. Kurtén, I. K. Ortega, J. Faust, et H. Vehkamäki, « Proton affinities of candidates for positively charged ambient ions in boreal forests », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 13, n° 20, p. 10397-10404, oct. 2013.
- [28] C. Hillebrand, M. Klessinger, M. Eckert-Maksić, et Z. B. Maksić, « Theoretical Model Calculations of the Proton Affinities of Aminoalkanes, Aniline, and Pyridine », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 23, p. 9698-9702, janv. 1996.
- [29] I. A. Topola, S. K. Burt, M. Toscanob, et N. Russob, « Protonation of glycine and alanine: proton affinities, intrinsic basicities and proton transfer path », p. 9, 1998.
- [30] E. F. Strittmatter et E. R. Williams, « Computational approach to the proton affinities of Glyn ($n = 1-10$) », *Int. J. Mass Spectrom.*, p. 14, 1999.
- [31] M. Noguera, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, et J. Bertran, « Protonation of glycine, serine and cysteine. Conformations, proton affinities and intrinsic basicities », *J. Mol. Struct.*, p. 12, 2001.
- [32] A. Chung-Phillips, « Polyglycine Conformational Analysis: Calculated vs Experimental Gas-Phase Basicities and Proton Affinities », *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, n° 26, p. 5917-5932, juill. 2005.
- [33] A. B. Nacsá et G. Czakó, « Benchmark *ab initio* proton affinity of glycine », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 16, p. 9663-9671, 2021.
- [34] G. Bouchoux, « Gas-phase basicities of polyfunctional molecules. Part 4: Carbonyl groups as basic sites: Gas-Phase Basicities of Carbonyl Molecules », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 34, n° 5, p. 493-534, sept. 2015.
- [35] K. Zhang, C. J. Cassady, et A. Chung-Phillips, « Ab Initio Studies of Neutral and Protonated Triglycines: Comparison of Calculated and Experimental Gas-Phase Basicity », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, n° 25, p. 11512-11521, déc. 1994.
- [36] C. F. Rodriguez, A. Cunje, T. Shoeib, I. K. Chu, A. C. Hopkinson, et K. W. M. Siu, « Proton Migration and Tautomerism in Protonated Triglycine », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, n° 13, p. 3006-3012, avr. 2001.
- [37] C. F. Rodriguez, T. Shoeib, I. K. Chu, K. W. M. Siu, et A. C. Hopkinson, « Comparison between Protonation, Lithiation, and Argentination of 5-Oxazolones: A Study of a Key Intermediate in Gas-Phase Peptide Sequencing », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 22, p. 5335-5342, juin 2000.

- [38] R. G. Cooks et T. L. Kruger, « Intrinsic basicity determination using metastable ions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, n° 4, p. 1279-1281, févr. 1977.
- [39] S. A. McLuckey, D. Cameron, et R. G. Cooks, « Proton affinities from dissociations of proton-bound dimers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, n° 6, p. 1313-1317, mars 1981.
- [40] X. Cheng, Z. Wu, et C. Fenselau, « Collision energy dependence of proton-bound dimer dissociation: entropy effects, proton affinities, and intramolecular hydrogen-bonding in protonated peptides », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, n° 11, p. 4844-4848, juin 1993.
- [41] D. J. DeFrees, R. T. McIver, et W. J. Hehre, « Heats of formation of gaseous free radicals via ion cyclotron double resonance spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, n° 10, p. 3334-3338, mai 1980.
- [42] E. P. L. Hunter et S. G. Lias, « Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 27, n° 3, p. 413-656, mai 1998.
- [43] D. J. Goebbert et P. G. Wenthold, « Water Dimer Proton Affinity from the Kinetic Method: Dissociation Energy of the Water Dimer », *Eur. J. Mass Spectrom.*, vol. 10, n° 6, p. 837-845, déc. 2004.
- [44] G. Bouchoux, D.-A. Buisson, C. Colas, et M. Sablier, « Protonation Thermochemistry of α -Amino Acids Bearing a Basic Residue », *Eur. J. Mass Spectrom.*, vol. 10, n° 6, p. 977-992, déc. 2004.
- [45] K. Zhang, D. M. Zimmerman, A. Chung-Phillips, et C. J. Cassady, « Experimental and ab initio studies of the gas-phase basicities of polyglycines », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, n° 23, p. 10812-10822, nov. 1993.
- [46] S. G. Lias, J. F. Liebman, et R. D. Levin, « Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, n° 3, p. 695-808, juill. 1984.
- [47] Z. Wu et C. Fenselau, « Proton affinities of polyglycines assessed by using the kinetic method », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 3, n° 8, p. 863-866, nov. 1992.
- [48] J. Wu et C. B. Lebrilla, « Gas-phase basicities and sites of protonation of glycine oligomers (Glyn; n = 1-5) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, n° 8, p. 3270-3275, avr. 1993.
- [49] H. Abdoul-Carime *et al.*, « Velocity of a Molecule Evaporated from a Water Nanodroplet: Maxwell–Boltzmann Statistics versus Non-Ergodic Events », *Angew. Chem.*, vol. 127, n° 49, p. 14898-14902, déc. 2015.
- [50] E. Uggerud, « Calculated energy barriers for the identity SN2 reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{OCH}_3 + \text{OH}_2$ in the gas phase, in water clusters, and in aqueous solution », *Int. J. Mass Spectrom.*, p. 10, 1999.

- [51] H.-P. Cheng, « Water Clusters: Fascinating Hydrogen-Bonding Networks, Solvation Shell Structures, and Proton Motion », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n° 31, p. 6201-6204, juill. 1998.
- [52] T. Wróblewski, L. Ziemczonek, et G. P. Karwasz, « Proton transfer reactions for ionized water clusters », *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 54, n° S3, p. C747-C752, mars 2004.
- [53] B. Liu *et al.*, « Collision-Induced Dissociation of Hydrated Adenosine Monophosphate Nucleotide Ions: Protection of the Ion in Water Nanoclusters », *Phys. Rev. Lett.*, p. 4, 2006.
- [54] M. H. Stockett *et al.*, « Nonstatistical fragmentation of large molecules », *Phys. Rev. A*, vol. 89, n° 3, p. 032701, mars 2014.
- [55] M. L. Cowan *et al.*, « Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O », *Nature*, vol. 434, n° 7030, p. 199-202, mars 2005.
- [56] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, et M. Bonn, « Ultrafast vibrational energy transfer at the water/air interface revealed by two-dimensional surface vibrational spectroscopy », *Nat. Chem.*, vol. 3, n° 11, p. 888-893, nov. 2011.
- [57] L. C. Ch'ng, A. K. Samanta, G. Czakó, J. M. Bowman, et H. Reisler, « Experimental and Theoretical Investigations of Energy Transfer and Hydrogen-Bond Breaking in the Water Dimer », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 37, p. 15430-15435, sept. 2012.
- [58] S. Hayakawa, A. Kitaguchi, S. Kameoka, M. Toyoda, et T. Ichihara, « Differences between the internal energy depositions induced by collisional activation and by electron transfer of W(CO)₆²⁺ ions on collision with Ar and K targets », *J. Chem. Phys.*, vol. 124, n° 22, p. 224320, juin 2006.
- [59] O. Meroueh et W. L. Hase, « Energy transfer pathways in the collisional activation of peptides », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 201, n° 1-3, p. 233-244, juill. 2000.
- [60] H. I. Kenttämaa et R. G. Cooks, « Internal energy distributions acquired through collisional activation at low and high energies », *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 64, n° 1, p. 79-83, mars 1985.
- [61] U. Saalman et R. Schmidt, « Excitation and relaxation in atom-cluster collisions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 15, p. 3213-3216, avr. 1998.
- [62] R. G. Cooks, « Special feature: Historical. Collision-induced dissociation: Readings and commentary », *J. Mass Spectrom.*, vol. 30, n° 9, p. 1215-1221, sept. 1995.
- [63] P. M. Mayer et C. Poon, « The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 608-639, juill. 2009.
- [64] F. Remacle et R. D. Levine, « An electronic time scale in chemistry », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, n° 18, p. 6793-6798, mai 2006.

- [65] L. Feketeová *et al.*, « Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, n° 45, p. 22540-22544, nov. 2019.
- [66] P. Bertier *et al.*, « Energy Dispersion in Pyridinium–Water Nanodroplets upon Irradiation », *ACS Omega*, vol. 7, n° 12, p. 10235-10242, mars 2022.
- [67] F. L. Eisele, « First tandem mass spectrometric measurement of tropospheric ions », *J. Geophys. Res.*, vol. 93, n° D1, p. 716, 1988.
- [68] P. Schulte et F. Arnold, « Pyridinium ions and pyridine in the free troposphere », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 17, n° 8, p. 1077-1080, juill. 1990.
- [69] D. M. Murphy *et al.*, « Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles: Tropospheric Aerosol Particles », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 111, n° D23, déc. 2006.
- [70] C. Frege *et al.*, « Chemical characterization of atmospheric ions at the high altitude research station Jungfraujoch (Switzerland) », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 17, n° 4, p. 2613-2629, févr. 2017.
- [71] M. J. Ryding, Å. M. Jonsson, A. S. Zatul, P. U. Andersson, et E. Uggerud, « Reactions of $H^+(\text{pyridine})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ and $H^+(\text{NH}_3)_1(\text{pyridine})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ with NH_3 : experiments and kinetic modelling », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 12, n° 6, p. 2809-2822, mars 2012.
- [72] Roger. Atkinson *et al.*, « Atmospheric chemistry of aniline, N,N-dimethylaniline, pyridine, 1,3,5-triazine, and nitrobenzene », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 1, p. 64-72, janv. 1987.
- [73] J. Kirkby *et al.*, « Ion-induced nucleation of pure biogenic particles », *Nature*, vol. 533, n° 7604, p. 521-526, mai 2016.
- [74] F. Calvo, F. Berthias, L. Feketeová, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, et M. Farizon, « Collision-induced evaporation of water clusters and contribution of momentum transfer », *Eur. Phys. J. D*, vol. 71, n° 5, p. 110, mai 2017.
- [75] M. Marciante et F. Calvo, « Modelling infrared action spectra of protonated water clusters », *Mol. Simul.*, vol. 40, n° 1-3, p. 176-184, janv. 2014.
- [76] L. Feketeová *et al.*, « Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, n° 45, p. 22540-22544, nov. 2019.
- [77] F. Berthias *et al.*, « Proton Migration in Clusters Consisting of Protonated Pyridine Solvated by Water Molecules », *ChemPhysChem*, vol. 16, n° 15, p. 3151-3155, oct. 2015.
- [78] K. H. Bates *et al.*, « The Global Budget of Atmospheric Methanol: New Constraints on Secondary, Oceanic, and Terrestrial Sources », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 126, n° 4, févr. 2021.

- [79] M. Sewiło *et al.*, « Complex Organic Molecules in Star-Forming Regions of the Magellanic Clouds », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 10, p. 2088-2109, oct. 2019.
- [80] A. Fujii *et al.*, « Hydrogen bond network structures of protonated short-chain alcohol clusters », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 22, p. 14971-14991, 2018.
- [81] P. Redondo, H. Martínez, Á. Cimas, C. Barrientos, et A. Largo, « Computational study of peptide bond formation in the gas phase through ion–molecule reactions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 31, p. 13005, 2013.
- [82] B. Paizs, I. P. Csonka, G. Lendvay, et S. Suhai, « Proton mobility in protonated glycylglycine and N-formylglycylglycinamide: a combined quantum chemical and RKKM study », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 15, n° 8, p. 637-650, avr. 2001.
- [83] A. G. Csaszar, « Conformers of gaseous glycine », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n° 24, p. 9568-9575, nov. 1992.
- [84] P. D. Godfrey et R. D. Brown, « Shape of Glycine », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 7, p. 2019-2023, févr. 1995.
- [85] W. Yu, X. Xu, H. Li, R. Pang, K. Fang, et Z. Lin, « Extensive conformational searches of 13 representative dipeptides and an efficient method for dipeptide structure determinations based on amino acid conformers », *J. Comput. Chem.*, vol. 30, n° 13, p. 2105-2121, oct. 2009.
- [86] R. Wu et T. B. McMahon, « Infrared Multiple-Photon Dissociation Mechanisms of Peptides of Glycine », *Chem. - Eur. J.*, vol. 14, n° 26, p. 7765-7770, sept. 2008.
- [87] W. Yu, Z. Wu, H. Chen, X. Liu, A. D. MacKerell, et Z. Lin, « Comprehensive Conformational Studies of Five Tripeptides and a Deduced Method for Efficient Determinations of Peptide Structures », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 7, p. 2269-2283, févr. 2012.
- [88] H. Li, J. Jiang, et Y. Luo, « Identification of the protonation site of gaseous triglycine: the cis-peptide bond conformation as the global minimum », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 23, p. 15030-15038, 2017.
- [89] J. M. Voss, K. C. Fischer, et E. Garand, « Revealing the structure of isolated peptides: IR-IR predissociation spectroscopy of protonated triglycine isomers », *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 347, p. 28-34, mai 2018.
- [90] J. R. Carvalho, A. M. da Silva, A. Ghosh, et P. Chaudhuri, « NMR properties of hydrogen-bonded glycine cluster in gas phase », *J. Mol. Struct.*, vol. 1123, p. 55-65, nov. 2016.

- [91] P. B. Armentrout, A. L. Heaton, et S. J. Ye, « Thermodynamics and Mechanisms for Decomposition of Protonated Glycine and Its Protonated Dimer », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 41, p. 11144-11155, oct. 2011.
- [92] F. L. Bettens, R. P. A. Bettens, R. D. Brown, et P. D. Godfrey, « The Microwave Spectrum, Structure, and Ring-Puckering of the Cyclic Dipeptide Diketopiperazine », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 24, p. 5856-5860, juin 2000.
- [93] K. Iijima, K. Tanaka, et S. Onuma, « Main conformer of gaseous glycine: molecular structure and rotational barrier from electron diffraction data and rotational constants », *J. Mol. Struct.*, vol. 246, n° 3-4, p. 257-266, juin 1991.
- [94] R. M. Balabin, « Conformational Equilibrium in Glycine: Experimental Jet-Cooled Raman Spectrum », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 1, p. 20-23, janv. 2010.
- [95] R. Wu et T. B. McMahon, « Protonation Sites and Conformations of Peptides of Glycine (Gly₁₋₅ H⁺) by IRMPD Spectroscopy », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 25, p. 8767-8775, juin 2009.
- [96] V. Yatsyna *et al.*, « Conformational Preferences of Isolated Glycylglycine (Gly-Gly) Investigated with IRMPD-VUV Action Spectroscopy and Advanced Computational Approaches », *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, n° 4, p. 862-872, janv. 2019.
- [97] J. Kishor Kumar, S. Gunasekaran, S. Loganathan, G. Anand, et S. Kumaresan, « The molecular structure, geometry, stability, thermal and fundamental modes of vibration of glycine dimer by DFT methods », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 115, p. 730-737, nov. 2013.
- [98] R. Wu et T. B. McMahon, « An investigation of the ion-molecule interactions of protonated glycine with ammonia by high pressure mass spectrometry and ab initio calculations », vol. 83, p. 16, 2005.
- [99] R. Wu et T. B. McMahon, « Infrared Multiple Photon Dissociation Spectra of Proline and Glycine Proton-Bound Homodimers. Evidence for Zwitterionic Structure », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 16, p. 4864-4865, avr. 2007.
- [100] F. Gabas, G. Di Liberto, R. Conte, et M. Ceotto, « Protonated glycine supramolecular systems: the need for quantum dynamics », *Chem. Sci.*, vol. 9, n° 41, p. 7894-7901, 2018.

Développement expérimental d'une source de protons

DIAM permet l'étude des mécanismes de relaxation post-collisionnelle dans des petits agrégats moléculaires protonés sélectionnés en masse. La relaxation est observée après une collision unique avec un atome d'argon à haute vitesse. Une collision unique avec un proton permet d'accéder, dans des conditions analogues, à une plus grande gamme d'énergie, pouvant aller jusqu'à l'ionisation d'une molécule de l'agrégat. Dans ce chapitre, nous présentons la mise en œuvre d'un dispositif produisant des faisceaux de protons d'énergie cinétique incidente ajustable dans la gamme 10 à 150 keV.

1. Les protons dans le dispositif DIAM

1.1. Objectifs scientifiques

1.1.1. Agrandir la gamme de dépôt d'énergie en une seule collision

L'intégration d'un faisceau de protons dans le Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (DIAM) est motivée par l'étude des processus d'ionisation et de la formation d'espèces radicalaires dans les agrégats. Ces objectifs scientifiques représentent un défi technique d'intégration d'une source de protons accélérés dans le dispositif existant.

Dans les expériences développées sur DIAM, le dépôt d'énergie est produit par une seule collision entre un atome et l'agrégat accéléré à 8 keV. D'après la littérature, le dépôt d'énergie est compris entre 0 et 12 eV et environ 80 % des dépôts d'énergie se situent en dessous de 4 eV [1, 2]. Pour ce type de collision, le dépôt d'énergie, effectué sur un temps court (de l'ordre de la femtoseconde [3–8]) par rapport à la dynamique des noyaux, conduit à l'excitation électronique d'une molécule de l'agrégat.

Les rayonnements ionisants agissant sur un système moléculaire peuvent présenter une grande diversité tant par le type d'objet, par la gamme de vitesse relative entre rayonnement et molécules ionisées, et par la gamme d'énergie déposée. Une des caractéristiques communes est le temps de dépôt de l'énergie ; dans le système ionisé, les noyaux atomiques peuvent être considérés comme fixes pendant l'interaction, laissant le système relaxer à partir d'une situation manifestement hors équilibre. La situation peut contenir un aspect statistique du point de vue du dépôt d'énergie, notamment par le paramètre d'impact, mais le transfert de l'excitation électronique en excitations vibrationnelles et rotationnelles introduit une dimension statistique compte tenu du nombre important de degrés de liberté dans le système sous irradiation.

Les différentes particules pouvant ioniser un agrégat moléculaire en une seule collision sont principalement les photons, les ions atomiques mono ou multichargés, les particules élémentaires comme les électrons, les protons, etc. Le caractère résonnant de l'ionisation par impact de photons est très utilisé pour caractériser avec précision les molécules. Différemment, l'ionisation par impact d'électrons, de protons ou d'ions atomiques mono et multichargés ouvre la possibilité d'une large gamme de dépôt d'énergie qui sont observés dans l'atmosphère terrestre et dans différents contextes astrophysiques.

À la différence des électrons, les protons et les ions atomiques mono et multichargés peuvent induire deux processus d'ionisation : l'ionisation directe et l'ionisation par capture électronique. Dans la caractérisation des mécanismes de l'interaction particule-matière, les protons sont une référence pour la description des différences de dépôt d'énergie observées suivant le domaine de vitesse avec différents types de particules.

L'impact de protons d'énergie comprise entre 20 et 150 keV sur la molécule d'eau a été étudié par le groupe IPM [9], en distinguant l'ionisation directe de l'ionisation par capture électronique. Les sections efficaces absolues et partielles ont été mesurées. La capture électronique domine à basse vitesse en dessous de 30 keV, ce qui correspond typiquement à l'ordre de grandeur de la vitesse de Bohr ($2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$). Les résultats montrent que l'ionisation est maximum pour des protons d'énergie 40 keV. Elle décroît avec l'augmentation de l'énergie des protons mais beaucoup moins vite que la capture électronique qui devient négligeable à une énergie de 100 keV. Ces mesures ont permis la comparaison de l'ionisation directe par impact de protons avec l'ionisation par impact d'électrons. La section efficace d'ionisation varie d'une manière comparable pour les deux particules, présentant un maximum dans le même domaine de vitesse. Le maximum de la section efficace d'ionisation directe par protons est supérieur de plus d'un facteur deux à celui de l'ionisation par impact d'électrons.

L'ensemble de ces considérations a mené au choix du développement du dispositif DIAM avec l'implantation de faisceaux de protons d'énergie fixée ajustable entre 4 et 150 keV.

1.1.2. Observer l'effet de l'ionisation dans des agrégats moléculaires

Les mécanismes qui provoquent l'ionisation ont fait l'objet de nombreuses études mais la redistribution de l'énergie dans le système moléculaire après de telles excitations reste un challenge pour la modélisation. En effet, ces dépôts d'énergie effectués sur un temps court, par rapport à la dynamique des noyaux atomiques, conduisent à des quantités d'énergie interne bien au-delà des distributions d'énergie interne à l'équilibre thermique pour de tels systèmes. La relaxation post-collisionnelle correspond à une dynamique hors équilibre présentant de nombreuses voies de dissociation, qui ne peuvent être décrites par une simple équipartition de l'énergie interne sur l'ensemble des degrés de liberté du système.

Les agrégats moléculaires protonés produits sur DIAM apparaissent comme de petits systèmes modèles, permettant d'associer mesures quantitatives et résultats théoriques. L'installation d'une source de protons sur DIAM a pour objectif d'utiliser les faisceaux d'agrégats moléculaires protonés sélectionnés en masse et le système de détection COINTOF-

VMI pour l'étude de la relaxation post-collisionnelle de petits agrégats moléculaires suite à l'impact d'un proton rapide. La Figure III.1 présente une vue d'ensemble schématique du Dispositif DIAM avec l'ensemble source d'agrégats (en rouge), la voie de faisceau et le système de détection des fragments. La source de protons et la voie de faisceau sont représentées en jaune ; les protons accélérés (20-150 keV) sont guidés jusqu'au point de croisement avec le faisceau d'agrégats par un déflecteur électrostatique hémisphérique.

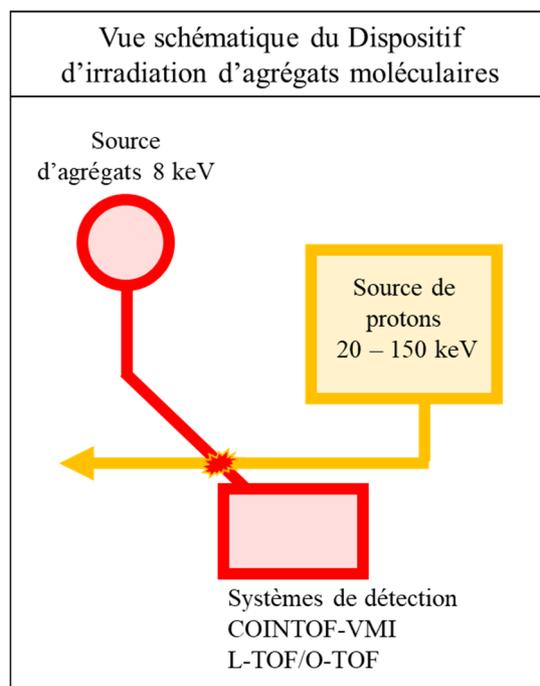


Figure III.1 : Schéma du Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires. Le faisceau de protons, composé de protons accélérés de 20 à 150 keV, est guidé jusqu'à un point de collision avec le faisceau d'agrégat. Suite à l'interaction, les fragments issus de la relaxation post-collisionnelle seront détectés avec la méthode COINTOF-VMI, en utilisant un dispositif à mesure de temps de vol linéaire (L-TOF) et un dispositif à mesure de temps de vol orthogonal (O-TOF).

On relèvera ici deux enjeux principaux : d'une part, l'étude de la réactivité induite par l'ionisation avec l'observation de nouveaux ions moléculaires ne préexistant pas dans l'agrégat moléculaire parent, d'autre part, la formation des radicaux, espèces neutres très réactives.

Les expériences réalisées sur les agrégats d'hydrogène protonés sélectionnés en masse et accélérés au MeV ont montré qu'une collision unique à très haute vitesse avec un atome peut provoquer l'ionisation de plusieurs molécules de l'agrégat [10, 11]. En effet, les sections efficaces d'ionisation sont telles qu'un seul impact sur l'agrégat peut ioniser plusieurs molécules de l'agrégat lors d'une collision. Quantifier ces processus, qui sont à l'origine du caractère non uniforme de la dose de rayonnement ionisant à l'échelle moléculaire, présente un enjeu pour la description des effets macroscopiques des rayonnements. Mais, les expériences

sur les agrégats permettent aussi l'observation des conséquences des premières étapes qui suivent l'impact en termes de formation de nouvelles espèces moléculaires. La formation de plusieurs ions H_3^+ , induite par une seule collision à haute vitesse, a été mise en évidence dans des petits agrégats contenant un nombre donné de molécules d'hydrogène ($H_3^+(H_2)_n$, $n=3,11,14$) [12]. Ces résultats, situés dans le contexte astrophysique compte tenu du rôle de l'ion H_3^+ dans la formation des molécules complexes, sont emblématiques de l'importance de la formation des ions moléculaires dans les milieux dilués.

La formation des espèces radicalaires sous irradiation est un autre enjeu car la formation de ces espèces très réactives est difficile à observer puisqu'il s'agit souvent de molécules neutres. Le radical hydroxyle $\cdot OH$, créé par l'hydrolyse d'une molécule d'eau [13], est observé en abondance dans l'atmosphère [14] et on sait qu'il est impliqué dans la transformation chimique d'un nombre important de polluants primaires comme les composés aromatiques. $\cdot OH$ est très réactif, avec un temps de vie dans l'atmosphère estimé entre 0,01 et 1 s. Il est acté que $\cdot OH$ est le principal oxydant de l'atmosphère car il capture facilement un hydrogène à une autre molécule pour former de l'eau (H_2O). Son pouvoir oxydant réduit notamment la quantité de méthane (CH_4), un des principaux gaz à effet de serre, de plusieurs ordres de grandeur [15]. Il impact aussi la qualité de l'air car sa formation est liée à la quantité d'ozone (O_3). Pourtant, la production de ce radical suite à l'irradiation est encore incomprise [15].

De nombreuses expériences peuvent être envisagées. La relaxation des agrégats d'eau purs ou d'eau deutérée, suite à l'impact unique d'un proton, apparaît comme une étape incontournable. Mais, la possibilité d'introduire de manière contrôlée une ou plusieurs molécules d'intérêt permet d'envisager un large domaine d'investigation. Les mesures quantitatives associées aux données de référence des calculs de *DFT* pourront contraindre des modèles statistiques adaptables aux descriptions multi-échelles nécessaires à la description de systèmes complexes comme l'atmosphère terrestre.

1.2. Développement de la source de protons sur DIAM

1.2.1. La plateforme « protons »

Le dispositif permettant la mise en service d'un faisceau de protons est installé au sein de l'expérience DIAM à l'Institut de physique des 2 infinis de Lyon (IP2I) et la Figure III.2 en est une visualisation 3D présentant de manière générale ses différents éléments.

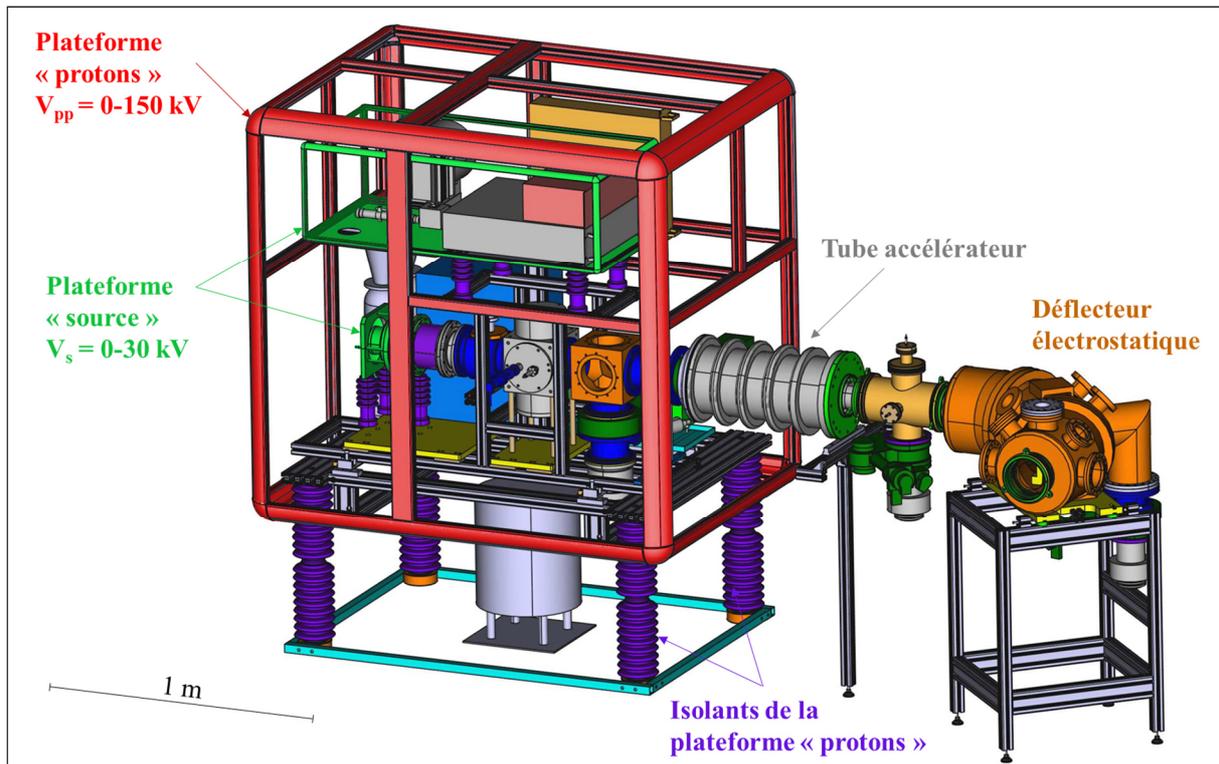


Figure III.2 : Visualisation 3D du dispositif permettant la mise en service d'un faisceau de protons installé au sein de l'expérience DIAM.

Le faisceau d'ions est formé par une source à résonance cyclotron électronique (*ECR*), développée au Laboratoire de physique subatomique et de cosmologie de Grenoble (LPSC) [16]. Dans la source, le plasma contient des ions, principalement H^+ , H_2^+ , N^+ et N_2^+ , ainsi que des électrons. À la sortie de la chambre à plasma, les ions positifs sont extraits puis accélérés dans la ligne de faisceau grâce à une série de plateformes mises à des tensions ajustables. La source *ECR* ainsi que la plateforme « source » sont isolées électriquement de la plateforme « protons » et peuvent être portées à un potentiel supplémentaire réglable de 0 à 30 kV. La plateforme « source » contient les éléments nécessaires au fonctionnement de la source *ECR* : dihydrogène, circuit de génération des ondes radiofréquences et alimentations Haute tension (HT). Le tube accélérateur produit un gradient de potentiel permettant d'isoler électriquement la plateforme HT du reste de l'expérience DIAM et d'accélérer les protons tout en assurant la continuité du vide secondaire dans la voie de faisceau. Le faisceau est ensuite dévié par le déflecteur électrostatique de part et d'autre duquel se trouvent deux quadrupôles électriques, l'ensemble permettant la focalisation du faisceau au point d'interaction. Une vanne en amont du tube accélérateur sépare la voie en deux zones de pompage, chacune est pompée par une pompe turbomoléculaire. Ensemble, elles maintiennent une pression d'environ 2×10^{-6} mbar

dans la voie. Enfin, l'ensemble de la plateforme peut être porté à un potentiel réglable de 0 à 150 kV et se situe dans une grande cage de Faraday.

1.2.2. Formation du faisceau sur la plateforme « protons »

La Figure III.3 schématise les différents éléments d'optique et de diagnostic utilisés pour la création d'un faisceau. La ligne de faisceau comprend deux diaphragmes qui servent à limiter la divergence du faisceau. Ils sont isolés électriquement de la chambre mais reliés à la référence des potentiels via un picoampèremètre. Ils peuvent être utilisés pour mesurer l'intensité de la partie du faisceau qui les impacte. Le faisceau traversant le premier diaphragme est focalisé par une première lentille de Einzel dans le filtre de Wien. Le filtre de Wien, associé au diaphragme « Wien », permet la sélection en masse des ions du faisceau. Une cage de Faraday amovible permet de contrôler l'intensité du faisceau après le filtre. Ensuite, la deuxième lentille de Einzel permet de refocaliser le faisceau sélectionné en masse avant l'entrée dans le tube accélérateur.

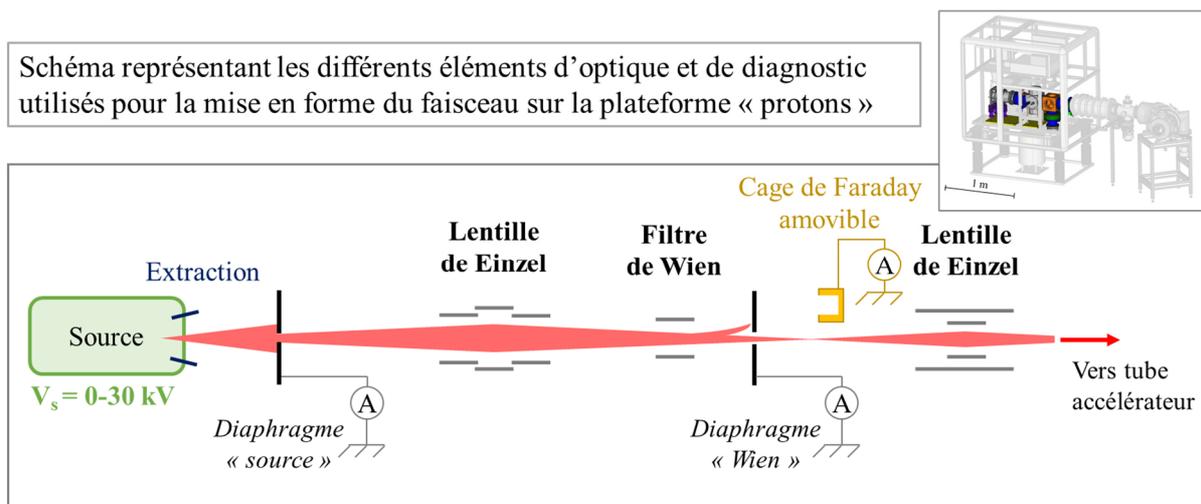


Figure III.3 : Schéma montrant les différents éléments de contrôle du faisceau avant l'entrée dans le tube accélérateur.

Pour les mesures de courants le long de la voie, chaque courant est converti en tension via un circuit résistif qui est lu par un voltmètre. L'intensité du faisceau se mesure en nombre de particules par unité de temps. Pour les particules simplement chargées, comme les protons, en première approximation, la mesure d'un courant de $1 \mu\text{A}$ correspond à une intensité de $6,24 \times 10^{12}$ particules/seconde.

2. Réalisation technique

2.1. Les différents éléments sur la plateforme « protons »

2.1.1. La source d'ions à résonance cyclotron électronique (ECR)

Le faisceau d'ions initial est créé par une source à résonance cyclotron électronique (ECR – *Electron Cyclotron Resonance*), développée au LPSC de Grenoble, conçue pour délivrer 1 mA de courant de protons [16].

a. Principe d'une source ECR

La source se base sur un phénomène de résonance entre le mouvement des électrons induit par une onde électromagnétique et le mouvement des électrons dans un champ magnétique statique.

D'une part, la trajectoire des électrons en présence d'un champ magnétique décrit des cercles perpendiculairement aux lignes de champ, à la pulsation cyclotron ω_{ce} qui dépend de l'inductance magnétique :

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m_e}, \quad (1)$$

où B est l'inductance magnétique, e est la constante de charge élémentaire et m_e est la masse de l'électron.

D'autre part, l'électron subit une force créée par une onde électromagnétique dite de Haute fréquence (HF). Dans un champ magnétique il est possible de transmettre à l'électron de l'énergie en accordant la pulsation de l'onde ω_{HF} à la pulsation cyclotron de l'électron :

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m_e} = \omega_{HF}. \quad (2)$$

Cette résonance permet d'accélérer les électrons et d'augmenter le nombre de collisions avec les molécules neutres d'un gaz jusqu'à la création d'un plasma, un état de la matière où les électrons et les noyaux sont séparés. Les noyaux chargés positivement sont extraits du plasma grâce à un potentiel électrostatique.

b. La source ECR utilisée dans DIAM

La source ECR utilisée dans DIAM est conçue pour une onde de fréquence de 5,705 GHz. À cette fréquence, les électrons entrent en résonance lorsque l'induction magnétique est de $B = 0,207$ T. La Figure III.4 montre une vue en coupe de la source d'ions à résonance cyclotron électronique utilisée dans DIAM. La chambre à plasma (en vert) est entourée par des aimants permanents (en rouge). Le guide d'onde (en orange) est une pièce en laiton qui permet d'acheminer les ondes de haute fréquence dans la chambre. L'antenne émettrice des ondes se trouve tout à gauche du guide d'onde. Le guide d'onde est monté sur un joint à vide et peut coulisser dans la chambre. Cette liberté permet de régler la longueur de la cavité accessible aux ondes pour produire des ondes stationnaires.

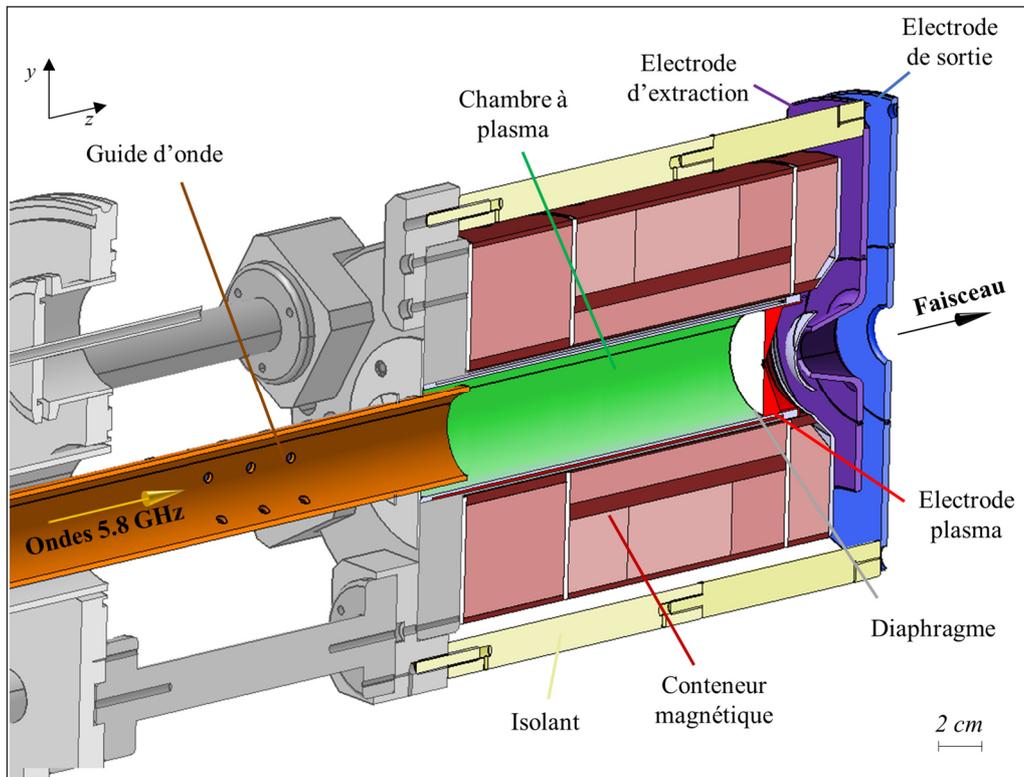


Figure III.4 : Vue en coupe de la source d'ions à Résonance cyclotron électronique (ECR) développée à Grenoble [16] et utilisée dans DIAM.

Le plasma est créé dans la chambre à plasma, au potentiel de la source V_s . La chambre est refroidie par un circuit d'eau. Par sécurité, le plasma est éteint en coupant la puissance haute fréquence si le débit d'eau passe en dessous d'un seuil (0,7 L/min).

Les ions positifs sont extraits de la source par un diaphragme (en blanc sur la Figure III.4) et passent par le trou de 2 mm de diamètre de l'électrode plasma (en rouge vif). Deux électrodes montées sur des isolants permettent ensuite d'extraire et de former un faisceau. L'électrode

d'extraction (en violet) est portée à un potentiel V_{ext} négatif par rapport au potentiel de la source. L'électrode de sortie (en bleu) est au potentiel de la plateforme « protons ». L'ensemble de la source permet la création d'un faisceau d'ions.

2.1.2. Les Lentilles de Einzel

Les lentilles de Einzel créent un champ électrique qui focalise le faisceau. Une première lentille de Einzel se situe après la source et le diaphragme « source ». La Figure III.3 montre une vue en coupe de la lentille. Elle consiste en trois électrodes en forme de tube. L'électrode du milieu est portée à un potentiel positif et les deux autres sont connectées à la masse. La tension de l'électrode du milieu sera appelée V_{Einzel} et l'augmentation de V_{Einzel} a pour effet de rapprocher le point de focalisation de la sortie de la lentille.

Les simulations ont montré que le faisceau était trop divergent après la cage de Faraday et que par conséquent la totalité du faisceau ne serait pas acheminée jusqu'au point de collision. C'est pourquoi il a été choisi d'ajouter une seconde lentille de Einzel après la cage de Faraday que l'on voit en coupe dans la Figure III.3. Cette lentille est plus compacte que la première, elle n'a qu'une seule électrode masse et l'électrode portée au potentiel positif est à l'intérieur.

2.1.3. Le filtre de Wien

La lentille de Einzel focalise les ions dans le filtre de Wien. Ce dernier a pour but de sélectionner les ions du faisceau avec le rapport masse sur charge souhaité. Les ions en sortie de la source *ECR* étant majoritairement simplement chargés, on dira que le filtre de Wien sélectionne les ions de la masse souhaitée.

Le filtre de Wien utilise l'action combinée d'un champ magnétique et d'un champ électrique pour dévier la trajectoire d'un ion en fonction de sa quantité de mouvement. Dans notre faisceau, l'énergie cinétique est la même pour tous les ions de même charge, ainsi les ions plus lourds seront plus lents et donc déviés différemment des ions légers.

La Figure III.5 montre deux vues en coupe du filtre de Wien. Le champ magnétique est produit par huit aimants en NdFeB (représentés en bleu foncé) disposés dans des conteneurs au-dessus et en-dessous du faisceau. Le champ magnétique dévie les particules chargées positivement sur la droite par rapport à la direction du faisceau incident et les particules plus lourdes sont moins déviées. Le champ électrique est produit par deux électrodes, placées à

gauche (en rouge) et à droite (en vert) de la direction principale du faisceau (axe z) et portées à une tension réglable V_w respectivement négative et positive. Le champ électrique résultant, à l'inverse du champ magnétique, dévie les particules chargées positivement sur la gauche (axe x) et les particules plus lourdes sont davantage déviées. Pour une tension V_w donnée, les ions d'une masse donnée traversent le trou du diaphragme « Wien » (en gris) en sortie tandis que les autres sont déviés et percutent le diaphragme. Ce diaphragme est isolé électriquement afin de mesurer le courant induit.

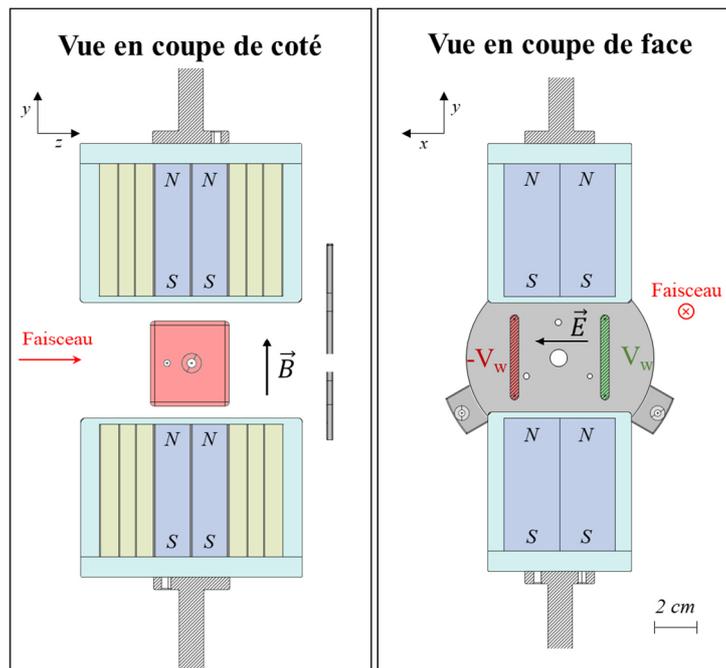


Figure III.5 : Vues en coupe du filtre de Wien.

2.1.4. La cage de Faraday

La cage de Faraday est un appareil de mesure pour détecter la présence du faisceau et mesurer son intensité. La Figure III.6 montre un dessin 3D (a), une vue de côté (b) et une vue de face (c) de la cage de Faraday utilisée dans l'expérience. Elle est constituée d'une coupelle dans laquelle les ions sont destinés à être mesurés (pièce en bleu foncé) et d'un repousseur (pièce verte), qui sera polarisé négativement. La coupelle conductrice isolée de la chambre est connectée à la référence des tensions en série avec un ampèremètre. Le repousseur piège dans la coupelle les électrons secondaires qui sont générés quand un faisceau vient percuter la cage. Éliminer la contribution des électrons secondaires améliore la mesure du courant du faisceau.

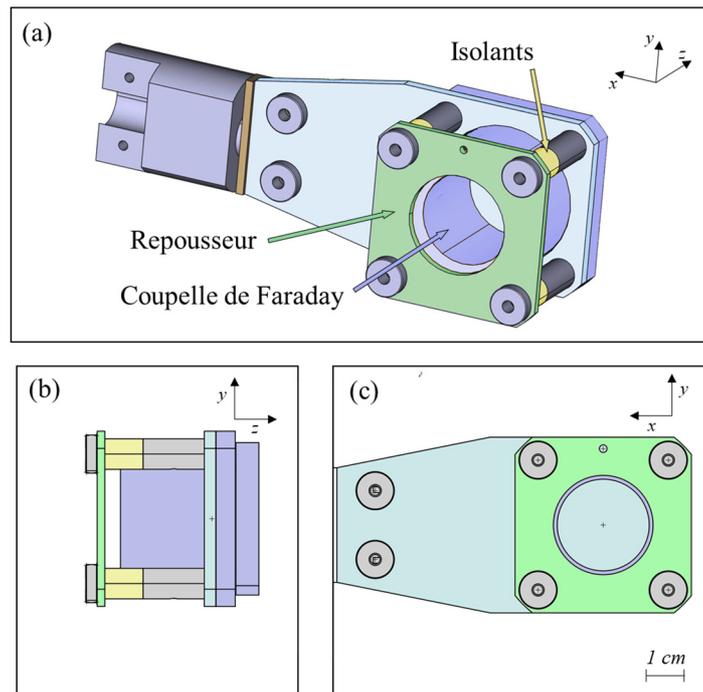


Figure III.6 : Cage de Faraday utilisée pour la mesure du courant du faisceau vue en 3D (a), vue de côté (b) et vue de face (c).

L'ensemble de la cage est monté sur un bras mobile qui permet de la placer dans l'axe du faisceau pour faire la mesure (position « *IN* ») ou de la mettre en retrait lors de l'utilisation du faisceau dans DIAM (position « *OUT* »). La cage en position « *OUT* » se dégage suffisamment pour laisser passer le faisceau. Une position intermédiaire de la cage a aussi été expérimentée afin de réduire son ouverture et de séparer la détection des faisceaux de N^+ et de N_2^+ (§ 3.4.2, p. 165).

2.2. Contrôle/commande

2.2.1. Contrôle/commande par fibre optique

Le contrôle des appareils de la plateforme se fait à distance grâce à des fibres optiques. Pour des raisons de sécurité, il est impossible de rester dans la salle d'expérience pendant une expérience. Il est donc important de pouvoir contrôler et suivre l'expérience depuis une salle de contrôle. La Figure III.7 montre, sur la partie (a), le tableau de commande LabVIEW sur le PC principal de DIAM qui permet la communication avec la plateforme et, sur la partie (b), une photo d'une carte électronique utilisée pour la transformation des informations électriques en

informations optiques et *vice versa*. Les mêmes cartes sont utilisées à la fois sur la plateforme HT et dans la baie d'acquisition de DIAM.

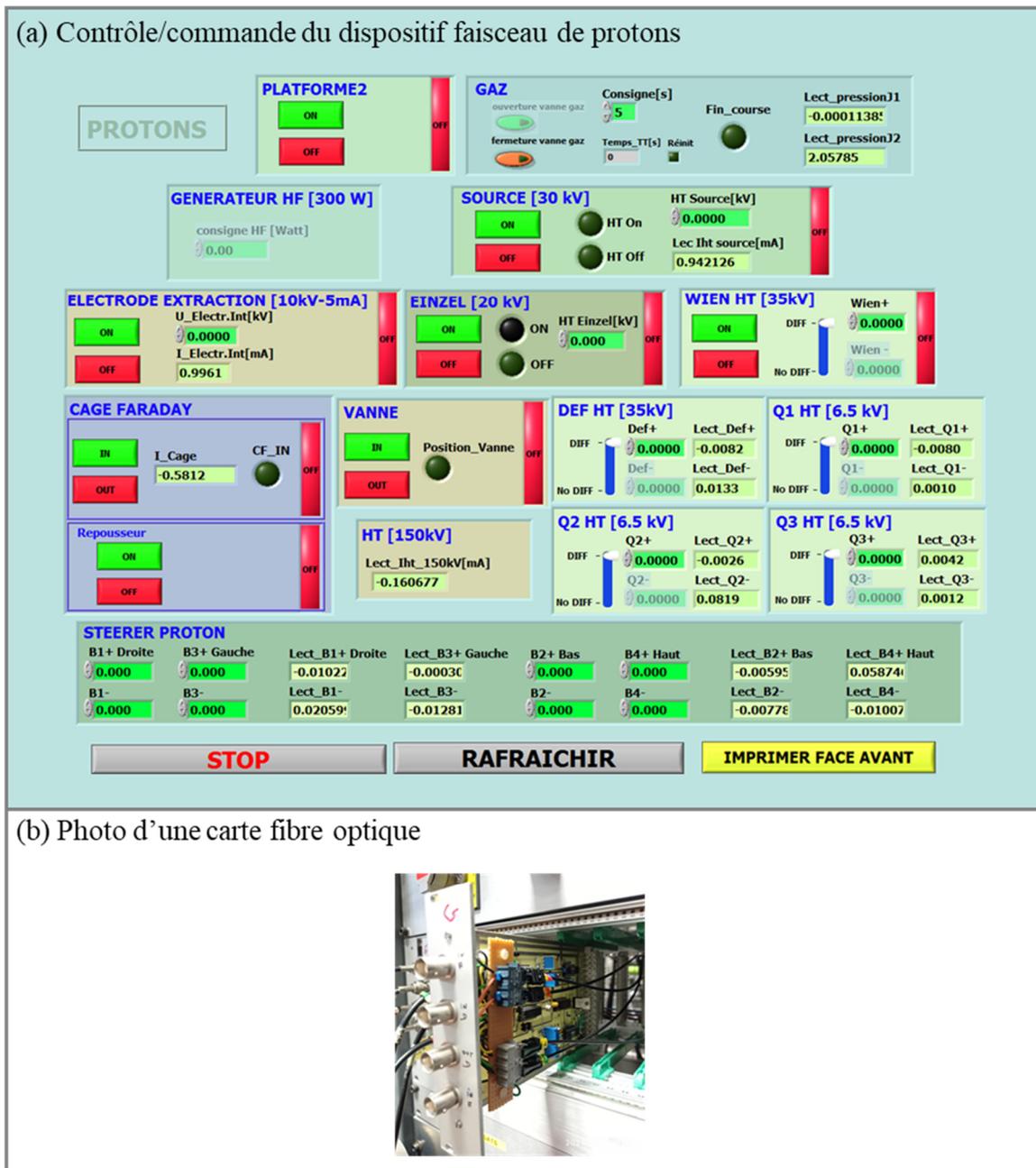


Figure III.7 : (a) : Panneau de contrôle/commande du dispositif faisceau de protons dans le logiciel LabVIEW. (b) : Photo d'une carte fibre optique permettant la transformation du signal optique en signal électrique et vice versa.

Le programme de contrôle/commande est séparé en blocs pour identifier les différentes composantes de la plateforme. L'organisation des blocs donne une indication de l'ordre des actions à effectuer lors du démarrage. Les tensions sont réglables à distance pour permettre de diriger le faisceau pendant une expérience. D'autres actions peuvent être effectuées à distance :

l'injection de gaz et de haute fréquence dans la source, le contrôle de la cage de Faraday et l'ouverture de la vanne de voie.

2.2.2. Contrôle par caméras, lecture automatique d'afficheurs

Une caméra « protons » permet de surveiller les appareils de la plateforme : les jauges de pressions, les températures, les tensions et courants débités par les alimentations HT et les mesures de courants diagnostics. Une application python exécutée sur un PC dédié permet de communiquer par réseau avec la totalité des caméras de DIAM. L'application a deux modes de fonctionnement : le mode « veille » où l'on règle les paramètres ; et le mode « manipulation », qui est enclenché par le PC d'acquisition lorsqu'une expérience avec DIAM commence.

L'application récupère les flux vidéo pour la surveillance de l'expérience. Une fonctionnalité permet de traduire en format numérique les chiffres qui sont sur les appareils de mesure. Pour cela, en mode « veille », l'utilisateur définit un certain nombre de zones d'intérêt (ROI – *Region of Interest*), qui contient les chiffres à lire. La procédure de reconnaissance est ensuite schématisée sur la Figure III.8. Chaque zone est assignée à une variable nommée par l'utilisateur. Un algorithme de *machine learning* permet la détection des chiffres associés à chaque région d'intérêt pour les enregistrer dans des fichiers de données. Les zones d'intérêt sont conservées en mémoire pour une prochaine utilisation du programme mais si une caméra a bougé et que l'algorithme ne reconnaît plus les chiffres dans une région, l'utilisateur en est informé. L'utilisateur règle également la fréquence à laquelle les chiffres doivent être capturés. Le logiciel permet de rajouter des caméras, changer les adresses IP et rajouter des zones d'intérêt. Lorsqu'une expérience est lancée sur DIAM, le PC acquisition envoie un signal au PC « caméra » et le logiciel passe en mode « manipulation ». Les paramètres ne peuvent alors plus être modifiés durant toute l'expérience.

La reconnaissance des chiffres via la capture d'image par les caméras vient compléter la partie contrôle/commande par fibre optique. Elle augmente la possibilité de surveillance de DIAM tout en conservant un contrôle visuel qui reste précieux sur ce type d'installation.

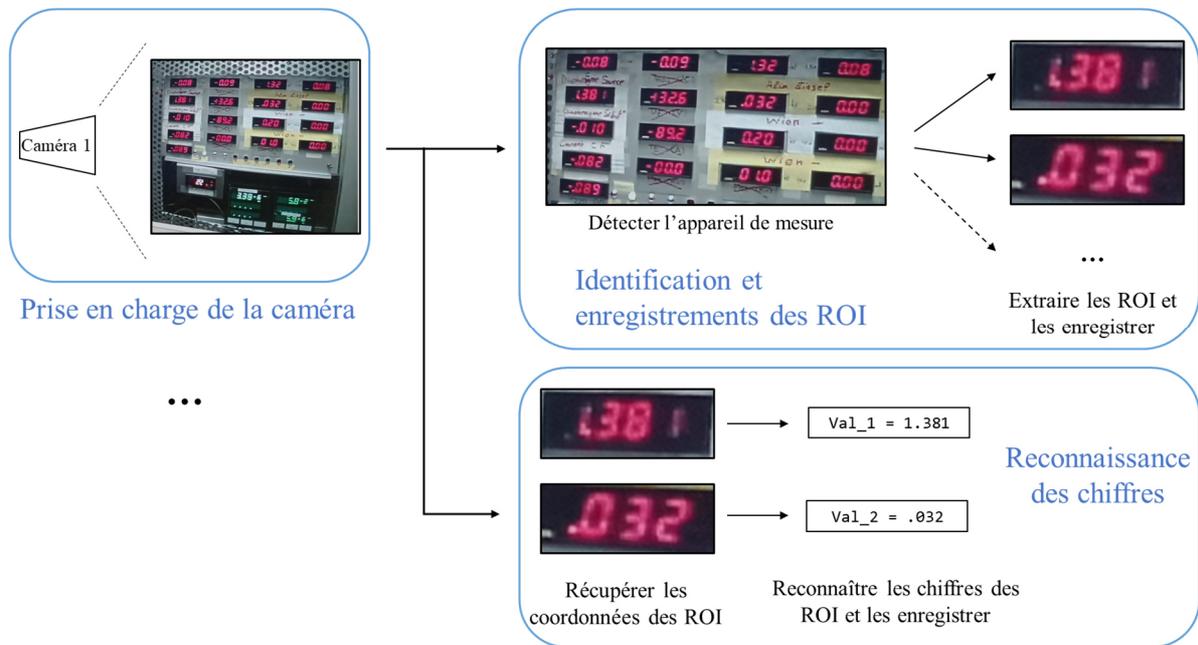


Figure III.8 : Schéma de principe de la procédure de lecture automatique des afficheurs par caméra optique. La photo traitée représente le tableau de voltmètre présent sur la plateforme HT. La procédure pour une caméra donnée consiste à traiter dans l'image un certain nombre de Zones d'intérêt prédéfinies (ROI) pour reconnaître les chiffres et les enregistrer dans un fichier de données.

2.2.3. Procédure de démarrage

Le démarrage de la source commence par la mise en place des tensions, du gaz et des ondes de haute fréquence tout en utilisant les nombreux indicateurs de la plateforme. Une procédure typique de démarrage est constituée de plusieurs étapes. Avant toute action, le vide dans l'installation doit être dans la gamme 10^{-6} mbar (une pression de 2×10^{-6} mbar est obtenue après quelques jours de pompage). Le démarrage commence par la mise en place de la tension source, appelée V_s . La tension d'extraction, appelée V_{ext} , peut être mise en place en parallèle, en conservant un rapport constant avec la tension « source » : $V_{ext} = -1/3 V_s$. Ensuite, la mise sous tension des équipements en aval de la ligne peut être effectuée : lentille de Einzel (V_{Einzel}), filtre de Wien (V_w). Le réglage trouvé pour les protons est le suivant : $V_{Einzel} = 3/4 V_s$ et $V_w = 2,18 \sqrt{V_s} + 0,35$. La production d'ions peut être déclenchée avec le vide résiduel, c'est-à-dire sans l'injection de gaz, en injectant la puissance haute fréquence. L'amorçage a été observé sur le vide résiduel en utilisant une dizaine de Watts de puissance. L'amorçage du plasma se traduit par une augmentation de la pression et par la présence de courant sur les diaphragmes et sur la cage de Faraday.

2.3. Calibration des appareils

2.3.1. Puissance des ondes haute fréquence

La puissance des ondes haute fréquence est réglée par les appareils sur la plateforme « source ». Le circuit des ondes est schématisé sur la Figure III.9. Il est constitué : d'un générateur d'ondes haute fréquence de 5,705 GHz délivrant 500 mW de puissance, d'une diode PIN pour atténuer la puissance (0-32 dB), d'un amplificateur à gain constant, d'un circulateur coaxial permettant d'éviter la réflexion des ondes et d'une antenne placée dans le guide d'onde.

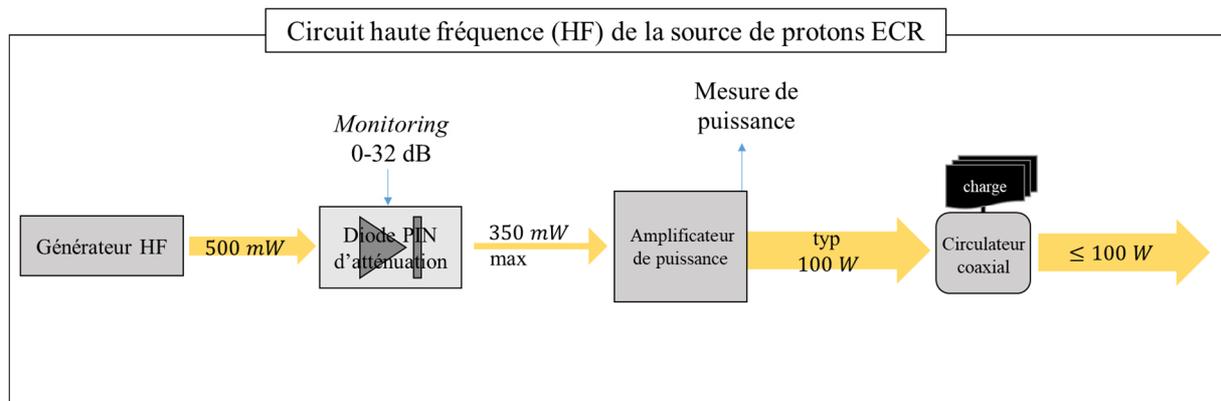


Figure III.9 : Schéma du circuit haute fréquence pour l'injection d'ondes dans la source ECR.

La combinaison de la diode PIN, contrôlable à distance, et de l'amplificateur à gain constant permet de contrôler la puissance haute fréquence injectée dans la source. Le gain de l'amplificateur est calculé à partir des données du constructeur et est de 24,56 dB. La puissance injectée dans la source se calcule avec la formule

$$P[W] = 0,5 \times 10^{\frac{PIN+24,56}{10}}, \quad (3)$$

où PIN est le gain de la diode PIN.

L'amplificateur a aussi une sortie permettant de monitorer la puissance haute fréquence. La Figure III.10 montre la mesure de puissance indiquée par l'amplificateur (lue sur LabVIEW) en fonction de la puissance calculée à partir de l'équation (3). La lecture de puissance est ajustée par une droite. L'installation permet d'injecter des puissances allant de 0 à 100 W et de mesurer, sur l'amplificateur, la puissance qui est injectée dans la source.

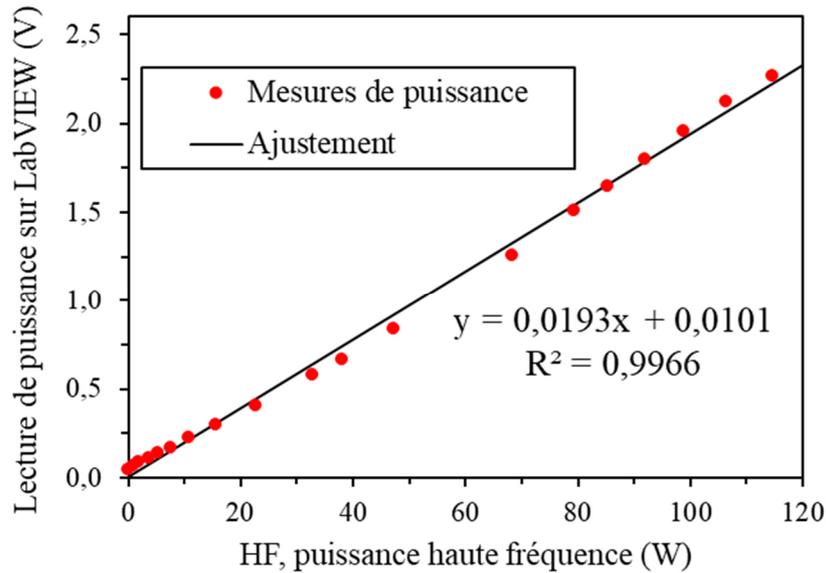


Figure III.10 : Tension mesurée en sortie de l'amplificateur de la haute fréquence en fonction de la puissance théorique en sortie de l'amplificateur, calculée grâce aux caractéristiques techniques du générateur, de l'atténuateur et de l'amplificateur (points rouges). Un ajustement linéaire est effectué (droite noire).

2.3.2. Calibration des alimentations haute tension

Les alimentations Haute tension (HT) sont contrôlées à distance. La tension délivrant chaque alimentation a été mesurée *in situ* grâce à une sonde HT en faisant varier la consigne sur LabVIEW. L'ensemble des mesures est présenté dans l'Annexe III.1 et permet de calibrer les consignes de tension sur LabVIEW. La mesure de tension a aussi permis de calibrer le point de test de la tension de chaque alimentation, qui permet d'afficher la tension délivrée sur les afficheurs numériques de la plateforme. Ces résultats sont montrés dans l'Annexe III.2.

3. Simulations et mesures

3.1. Extraction du faisceau de la source ECR

3.1.1. Mesure du courant en fonction de la tension « extraction »

La puissance haute fréquence est réglée à 10 W. On extrait un faisceau de la source à 20 kV et on fait varier la tension de l'électrode d'extraction.

La Figure III.11 montre le résultat de cette expérience avec les mesures du courant sur le diaphragme « source » (a) et les mesures du courant dans la voie de faisceau (b). Le courant dans la voie de faisceau est la somme des courants mesurés sur le diaphragme « Wien » et sur la cage de Faraday et correspond, donc, à la partie du faisceau qui n'est pas stoppée par le diaphragme « source ».

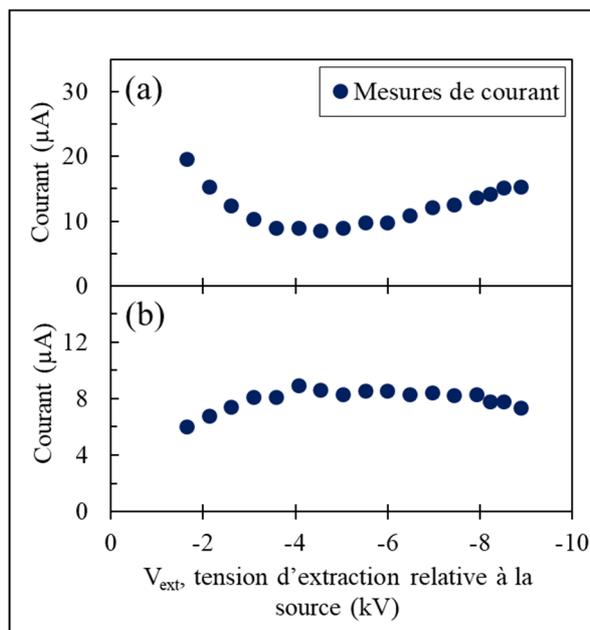


Figure III.11 : Courant mesuré sur le diaphragme « source » (a) et dans la voie de faisceau (b) en fonction de la tension sur l'électrode d'extraction relative à la source lors d'un fonctionnement à $V_s = 20$ kV et $HF = 10$ W. Le courant dans la voie de faisceau est estimé par l'addition du courant sur le diaphragme « Wien » et du courant dans la cage de Faraday.

On observe sur les courbes que lorsque la tension « extraction » est proche de 0 kV, le courant sur le diaphragme « source » est grand et celui dans la voie est plus faible. Le courant sur le diaphragme « source » diminue quand la tension « extraction » augmente (en valeur absolue) et il atteint un minimum de 8 μA pour $V_{\text{ext}} = -4$ kV. Pour cette tension « extraction »,

le courant dans la voie faisceau est à son maximum ($8,5 \mu\text{A}$). Pour les plus grandes valeurs d'extraction, le courant sur le diaphragme « source » augmente et celui dans la voie de faisceau reste quasiment constant et a tendance à baisser pour des tensions très hautes (V_{ext} au-delà de -8 kV). La somme des deux courants varie entre 17 et $25 \mu\text{A}$.

3.1.2. Modèle de l'extraction dans SIMION

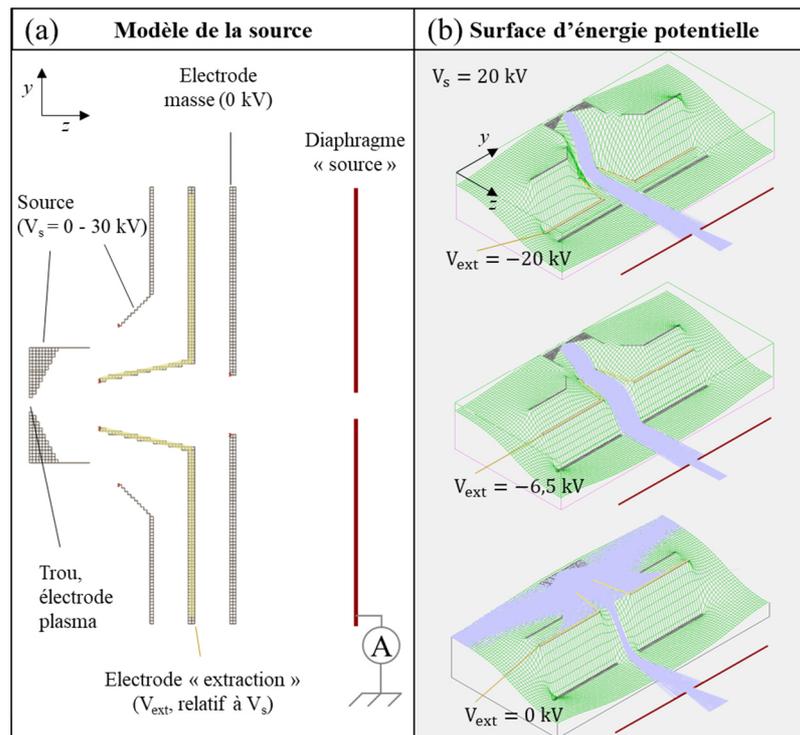


Figure III.12 : (a) : Vue en coupe de la partie extraction de la source ECR modélisée dans SIMION [17] avec l'électrode « extraction » (en jaune) et le diaphragme « source » (en rouge). (b) : Trajectoires calculées par SIMION visualisées sur des surfaces d'énergies potentielles pour $V_s = 20 \text{ kV}$ pour trois valeurs de tension « extraction ». Dans la simulation, les particules sont générées au niveau du trou de l'électrode plasma avec une direction tirée aléatoirement dans un angle solide de 2π stéradians. L'énergie cinétique de chaque particule est choisie aléatoirement dans une distribution de Maxwell-Boltzmann d'une température de $1,2 \times 10^6 \text{ K}$ (100 eV).

L'influence de la tension de l'électrode « extraction » sur les courants est étudiée dans le logiciel SIMION [17].

La Figure III.12 présente une vue en coupe de la partie extraction de la source de proton tel que modélisée dans SIMION (a) et les surfaces d'énergies potentielles et trajectoires de particules, calculées pour une tension « source » de 20 kV et pour différentes tensions « extraction » (b). La source est au potentiel V_s , l'électrode d'extraction (en jaune) est au potentiel V_{ext} relativement au potentiel de la source et l'électrode masse est à 0 kV . Le

diaphragme « source » (en rouge) permettant la mesure du faisceau est disposé en aval. Dans la simulation, les particules sont générées au niveau du trou de l'électrode plasma avec une direction aléatoire et une énergie cinétique choisie dans une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à une température de $1,2 \times 10^6$ K (100 eV).

Dans le cadre (b) de la figure, on voit que sans extraction ($V_{\text{ext}} = 0$ kV), la divergence à la sortie de l'électrode plasma est très grande. Dans la simulation, les particules percutent l'électrode extraction et la proportion de faisceau percutant le diaphragme « source » est importante. Pour une extraction de $1/3$ de V_s ($V_{\text{ext}} = -6,5$ kV), la totalité du faisceau est extraite. Il impact beaucoup moins le diaphragme « source » et est nettement moins divergent que dans le cas précédent. Dans un cas extrême d'extraction ($V_{\text{ext}} = -20$ kV), la totalité du faisceau est extraite mais on observe qu'il est davantage divergent.

L'expérience et les résultats de la simulation montrent que des valeurs extrêmes de tension « extraction » mènent à des divergences importantes du faisceau en sortie de source et se traduisent par un courant important sur le diaphragme « source ». La valeur d'extraction correspondant à $-1/3 V_s$ permet d'obtenir un faisceau peu divergent et sera utilisée dans la suite des mesures.

3.2. Simulation de la voie protons

L'ensemble de la voie de faisceau a également été modélisé en utilisant le logiciel SIMION.

3.2.1. Le champ magnétique dans le filtre de Wien

a. Modèle de champ magnétique

Le champ magnétique dans le filtre de Wien est une caractéristique importante pour pouvoir sélectionner les protons, il a donc été mesuré. La Figure III.13 montre le résultat de la mesure de l'induction magnétique verticale (B_y) (points rouges) en fonction de la position selon l'axe d'aimantation (y), effectuée à l'aide d'une sonde de Hall. $y = 0$ est fixé arbitrairement quand la sonde est collée au conteneur de l'aimant supérieur. Le résultat de la mesure est ajusté par la somme de deux fonctions qui décrivent l'induction magnétique d'un aimant cylindrique selon son axe de magnétisation [18]. La fonction est la suivante :

$$B = \frac{\mu_0 M}{2} \left\{ \frac{y + b}{\sqrt{a^2 + (y + b)^2}} - \frac{y - b}{\sqrt{a^2 + (y - b)^2}} \right\}, \quad (4)$$

où B est l'induction magnétique en T, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, M est l'aimantation en $A.m^{-1}$, y est la position selon l'axe de magnétisation par rapport au centre de l'aimant, a est le diamètre du cylindre et $2b$ est la hauteur du cylindre. Les deux fonctions ont les mêmes paramètres et sont simplement décalées selon y .

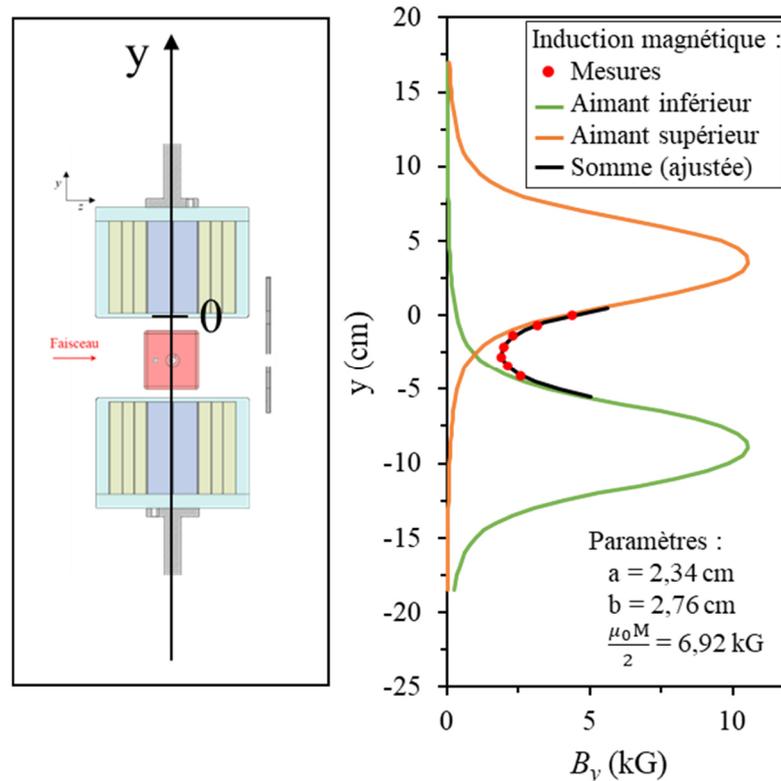


Figure III.13 : Induction magnétique selon y mesurée dans le filtre de Wien avec la sonde de Hall à différentes positions verticales (points rouges), ajustement des mesures par la somme de deux fonctions (trait noir) qui reproduisent le champ créé par des solénoïdes cylindriques de diamètre a et de hauteur $b/2$ [18] : une pour chaque groupe d'aimants (traits vert et orange).

Concernant la mesure, on voit que le champ vertical est de 4,3 kG lorsque la sonde est collée à l'aimant du haut, puis l'intensité du champ diminue à mesure qu'on s'éloigne de l'aimant jusqu'à atteindre un minimum de 1,9 kG au milieu de la voie du faisceau. L'induction magnétique augmente symétriquement lorsqu'on se rapproche de l'aimant d'en bas.

Les paramètres optimisés pour *fit*ter les mesures sont affichés sur le graphique. Le champ magnétique selon l'axe y est bien reproduit par deux aimants cylindriques de diamètre 2,34 cm et de hauteur 5,52 cm. Ces dimensions sont utiles pour simuler le champ magnétique dans le logiciel SIMION.

b. Champ magnétique modélisé dans SIMION

Le logiciel SIMION permet de définir des « électrodes magnétiques » qui produisent des champs dans lesquelles les particules subissent la force de Lorentz. Le champ magnétique est calculé dans SIMION comme un champ électrique, c'est-à-dire comme le gradient d'un champ scalaire. Il faut donc trouver un champ scalaire qui reproduit bien le champ réel. Pour ce faire il faut régler la taille des électrodes et la zone de calcul du champ magnétique. Il est observé que si l'on fixe la taille des aimants à leur taille mécanique, la valeur du champ est trop grande et varie trop peu par rapport aux mesures. Ainsi, les électrodes sont simulées comme des carrés de 3 cm de côté, de dimension similaire à l'ajustement analytique effectué. La zone de calcul du champ magnétique est fixée entre les conteneurs des aimants telle que montré à gauche de la Figure III.14.

La Figure III.14 (a) montre la carte de l'induction magnétique dans le filtre de Wien modélisée à l'aide de SIMION. Les courbes de couleur sont les isochamps et les lignes grises indiquent la direction du champ magnétique. La modélisation est comparée aux mesures de l'induction magnétique verticale (B_y), effectuées entre les aimants (b) et selon la direction du faisceau (c). Les mesures effectuées dans l'axe du faisceau (selon z) sont montrées en rouge dans la partie (c) de la figure. Le champ modélisé a été optimisé pour ajuster ces mesures. Le champ modélisé est aussi ajusté en fonction des mesures du faisceau qui seront présentées au cours de ce chapitre. La référence de l'axe horizontal ($z = 0$) est fixée arbitrairement au bord gauche des conteneurs des aimants.

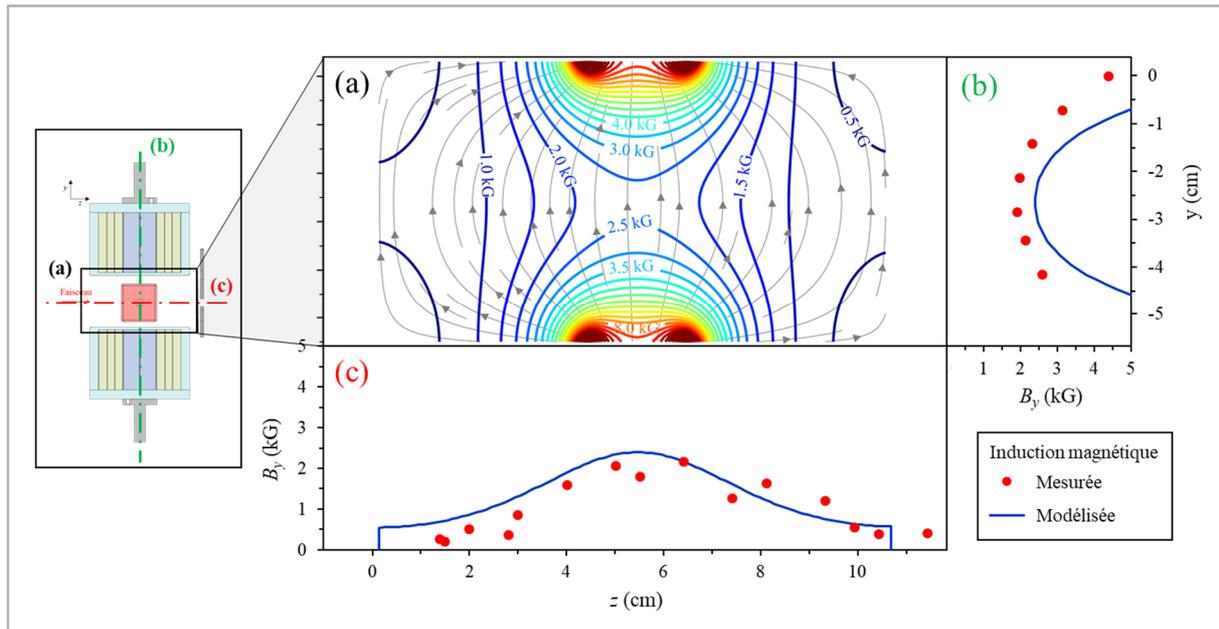


Figure III.14 : Carte de l'induction magnétique dans le filtre de Wien modélisée dans SIMION montrant les surfaces isochamp (lignes de couleur) et la direction des lignes de champ (lignes grises) (a). Induction magnétique selon y mesurée (points rouges) et calculée (courbe bleue) sur la ligne verticale au milieu du filtre de Wien (b) et sur la ligne horizontale au milieu du filtre de Wien, dans l'axe du faisceau (c).

Le champ magnétique modélisé reproduit bien la mesure de champ vertical en fonction de z (partie (c) de la figure). Le champ magnétique est maximum à 2 kG au milieu du filtre de Wien ($z = 5,5$ cm) et plus faible de part et d'autre. Selon la direction verticale, le champ magnétique vertical modélisé est supérieur à celui mesuré (partie (b) de la figure). La différence est plus importante aux valeurs extrêmes de y et l'accord entre la simulation et l'expérience reste bon dans une zone de 3 cm autour du centre de la voie de faisceau.

3.2.2. Modèle de la voie protons dans SIMION

L'ensemble de la voie de faisceau situé sur la plateforme « protons » est modélisé dans SIMION. Le champ magnétique présenté à l'instant est utilisé pour modéliser le filtre de Wien. La Figure III.15 montre une simulation typique de la trajectoire des particules dans SIMION. Dans la partie (a) de la figure on peut voir les résultats de la simulation en coupe horizontale, avec les électrodes indiquées en marron. Dans la partie (b) se trouve une vue en 3D de la simulation.

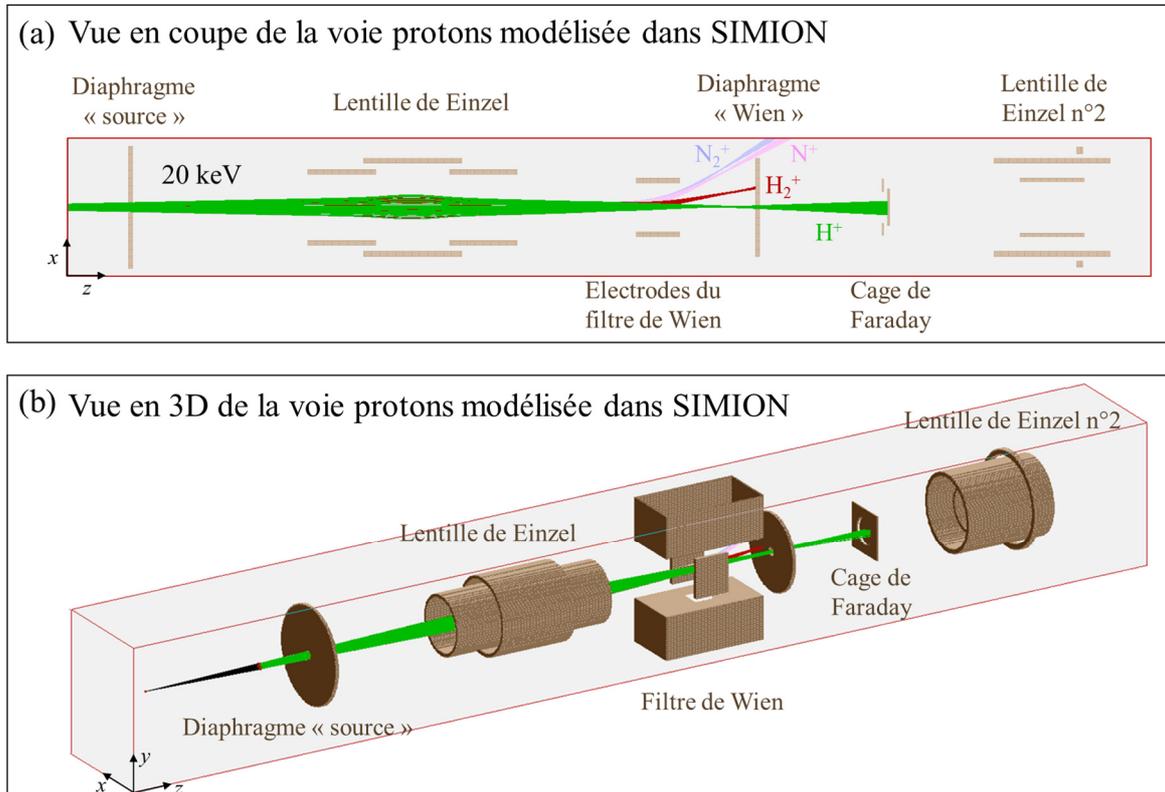


Figure III.15 : Vue en coupe (a) et en 3D (b) de la simulation des trajectoires de H^+ (vert), H_2^+ (rouge), N^+ (rose) et N_2^+ (violet pâle) dans la voie, modélisée dans SIMION. Les électrodes sont représentées en marron et la zone de simulation est grisée et délimitée par des traits rouges.

La simulation montre les trajectoires calculées dans SIMION pour des particules de différentes masses accélérées à 20 keV : les protons (H^+ , de masse 1 uma) en vert, le dihydrogène (H_2^+ , 2 uma) en rouge, l'azote (N^+ , 14 uma) en rose et le diazote (N_2^+ , 28 uma) en violet. La direction initiale des particules est choisie aléatoirement et respecte une divergence maximale de 18 mrad et le diamètre global du faisceau est fixé par le diaphragme « source ». Les réglages dans cette simulation sont : $V_{\text{Einzel}} = 15 \text{ kV}$, et $V_w = 10 \text{ kV}$ et ces réglages permettent, comme on peut le voir, d'amener le faisceau de protons (en vert) au centre de la cage de Faraday. Comme attendu, les particules plus lourdes que les protons sont déviées à droite et certaines dépassent du diaphragme « Wien » (N^+ et N_2^+).

3.3. Mesures sur un faisceau de H_2^+

3.3.1. Courant du faisceau en fonction de la puissance haute fréquence

Un faisceau a été produit à partir du vide résiduel et avec une tension « source » de 20 kV. La Figure III.16 montre le courant de faisceau mesuré en fonction de la puissance des ondes de

haute fréquence injectées dans la source. On mesure le courant sur le diaphragme « source » (a), le courant sur le diaphragme « Wien » (b) et le courant sur la cage de Faraday (c).

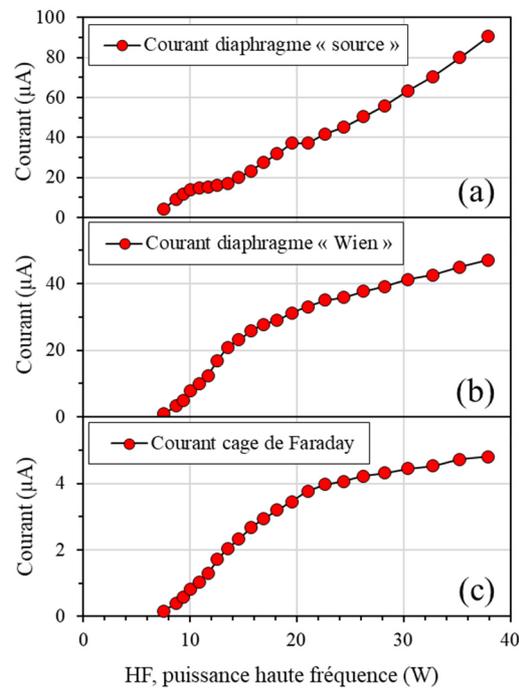


Figure III.16 : Mesures du courant sur le diaphragme « source » (a) sur le diaphragme « Wien » (b) et dans la cage de Faraday (c) en fonction de la puissance Haute fréquence (HF) injectée dans la source pour un faisceau de H_2^+ dans la cage de Faraday avec $V_S = 20$ kV.

Le courant est nul en dessous de 9 W. Au-delà, tous les courants augmentent quand la puissance des ondes augmente. Parmi tous les courants, celui sur le diaphragme « source » est le plus important et il atteint $90 \mu A$ pour 38 W. Pour 38 W, les courants sur le diaphragme « Wien » et dans la cage de Faraday atteignent aussi leur maximum, respectivement de $46 \mu A$ et $4,5 \mu A$. Le courant sur le diaphragme « Wien » varie d'abord rapidement de 9 W à 14 W puis plus lentement. La cage de Faraday a un comportement similaire.

Ces plateaux observés pour les courants « Wien » et cage de Faraday peuvent indiquer que le faisceau éclate en sortie de la source lorsque la puissance des ondes de haute fréquence est trop grande. On se place par la suite dans un régime de puissance moyen (10-20 W).

3.3.2. Etude du pic du courant de H_2^+ dans la cage de Faraday

En se plaçant à 10 W de puissance haute fréquence, on observe ici le courant mesuré dans la cage de Faraday lorsqu'on fait varier la tension « Wien ». La Figure III.17 montre le pic du

courant du faisceau de H_2^+ , mesuré dans l'expérience lorsqu'on fait varier la tension « Wien » (trait noir partie (a)). L'expérience est effectuée pour différentes tensions « Einzel » : $V_{\text{Einzel}} = 14,65$ kV (en haut), $V_{\text{Einzel}} = 15,15$ kV (au milieu) et $V_{\text{Einzel}} = 15,64$ kV (en bas). Les courbes pointillées en couleurs représentent les résultats de la simulation SIMION pour différentes divergences du faisceau initial. Dans l'encart (b), on peut voir la forme du faisceau dans la simulation pour $V_w = 7,05$ kV. Le diaphragme « Wien » est représenté en noir et la cage de Faraday est représentée en marron clair. Le point focal du faisceau, défini par le diamètre minimum, est indiqué avec une flèche.

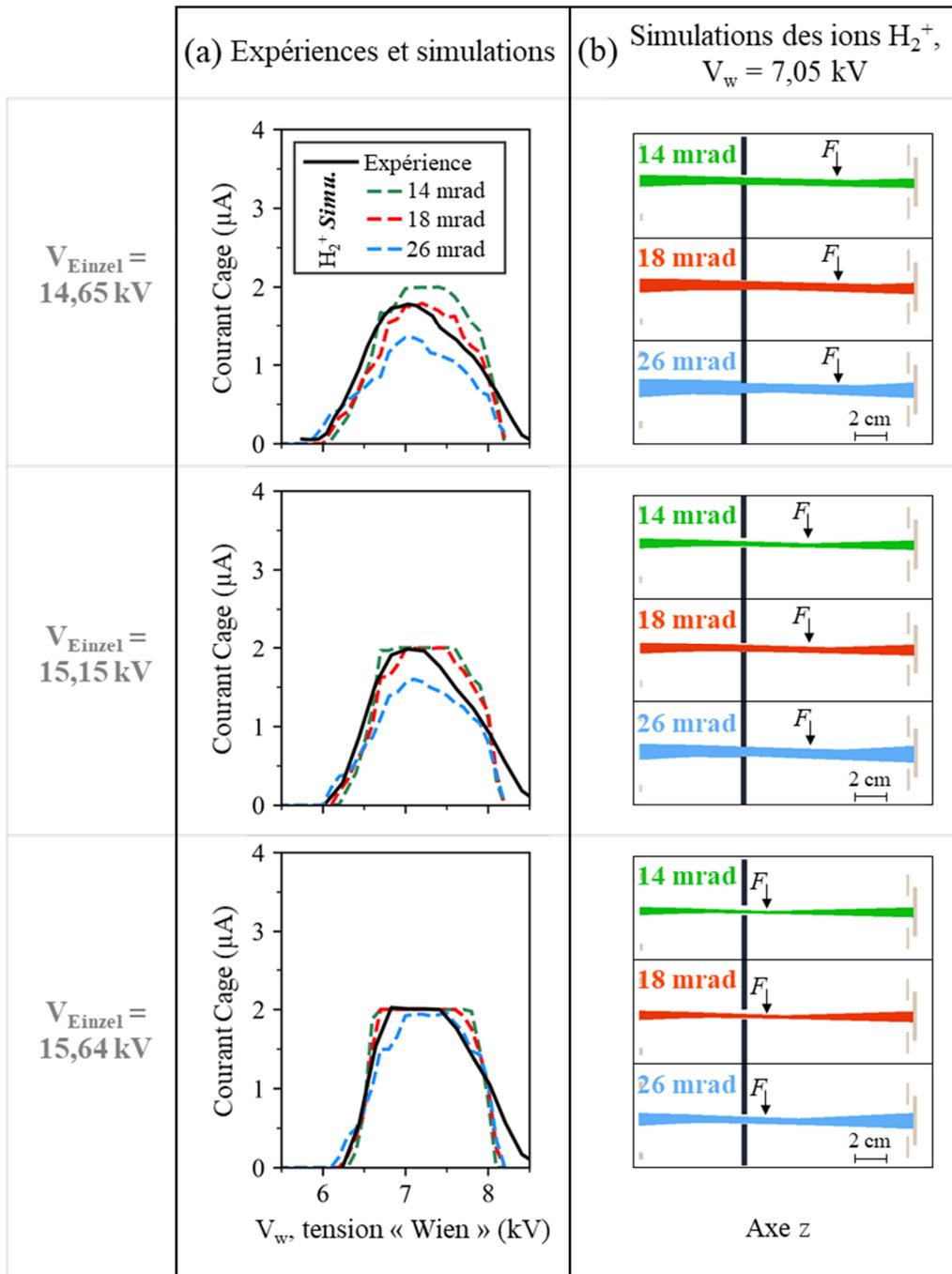


Figure III.17 : (a) : Courant mesuré (trait noir) et simulé (trait de couleur) dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes valeurs de tension « Einzel » avec $V_s = 20$ kV et $HF = 10$ W. (b) : Trajectoires des ions H_2^+ à la sortie du filtre de Wien et jusqu'à la cage de Faraday simulées pour $V_w = 7,05$ kV et pour différentes tensions « Einzel ». Le diaphragme « Wien » est représenté en noir et la cage de Faraday en marron clair. Le point focal est noté F.

Dans l'expérience, on observe un pic du courant pour la tension « Wien » $V_w = 7,05$ kV. Le courant maximum correspond à $1,8$ μA dans le cas où $V_{\text{Einzel}} = 14,65$ kV et augmente à 2 μA pour les plus grandes valeurs de V_{Einzel} . La forme du pic est aussi modifiée par l'augmentation de la tension « Einzel ». Pour $V_{\text{Einzel}} = 15,64$ kV, on observe la saturation du pic en courant,

avec l'apparition d'un plateau. La coupure du pic devient aussi plus abrupte à mesure qu'on augmente la tension V_{Einzel} .

La simulation a été normalisée à la valeur de saturation expérimentale et reproduit bien l'apparition du plateau quand on augmente la tension « Einzel ». Le plateau apparaît dans la simulation pour des valeurs de tension « Einzel » plus faibles quand la divergence est faible (14 mrad) et pour des valeurs de tension « Einzel » plus importante quand la divergence est forte (26 mrad). Globalement, la simulation avec une divergence de 18 mrad est celle qui donne le meilleur accord avec l'expérience. On observe dans les faisceaux simulés que le point focal recule à mesure que la tension « Einzel » augmente. La conséquence est que le faisceau est plus fin au niveau du diaphragme « Wien » et il est donc coupé plus nettement. Le faisceau de 18 mrad a un diamètre inférieur au centimètre lorsqu'il est mesuré dans la cage de Faraday.

3.3.3. Effet du repousseur d'électrons

L'ajout d'une tension sur le repousseur de la cage (avec un faisceau d'ions H_2^+) diminue le courant mesuré. L'effet du repousseur sature à -10 V et le courant mesuré diminue d'environ 13 % à cette tension. Le repousseur ne sera pas utilisé dans la suite afin d'augmenter le signal sur la cage de Faraday pendant les phases de test.

3.4. Caractérisation du faisceau

3.4.1. Spectres de masse à différentes tensions « source »

a. Spectres sur la cage de Faraday et sur le diaphragme « Wien »

Le balayage de la tension « Wien » permet d'analyser le faisceau en masse. La Figure III.18 montre les spectres de masse obtenus pour différentes tensions « source » allant de 4 kV à 20 kV et avec 10 W de puissance haute fréquence. Dans chaque spectre, on fixe les tensions « extraction » et « Einzel » proportionnellement à la tension « source » comme suit : $V_{\text{ext}} = -1/3 V_s$ et $V_{\text{Einzel}} = 3/4 V_s$. À chaque tension « source », sont tracés sur la figure le courant dans la cage de Faraday (courbe du haut) et le courant sur le diaphragme « Wien » (courbe du bas).

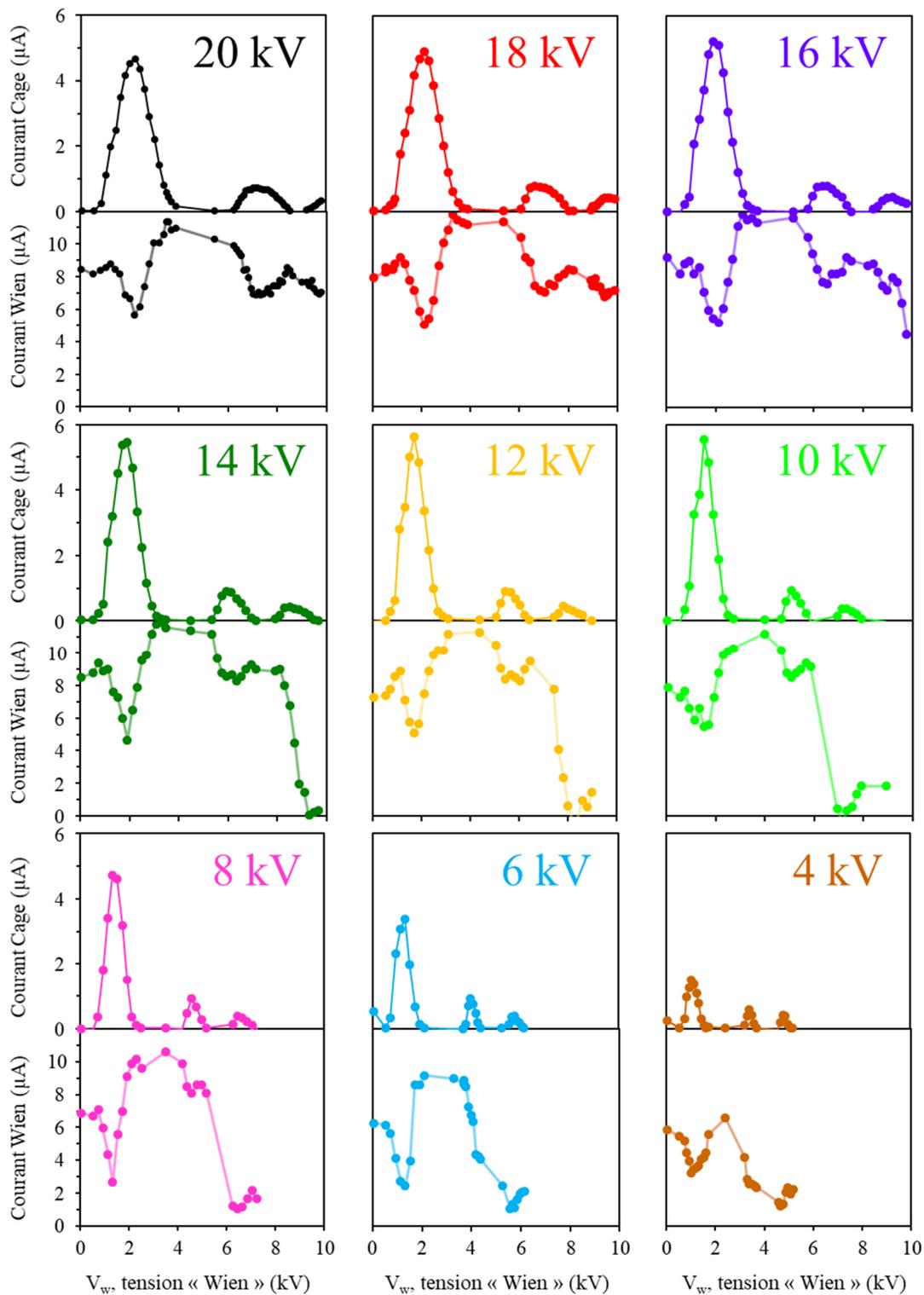


Figure III.18 : Courant mesuré dans la cage de Faraday (courbe supérieure) et sur le diaphragme « Wien » (courbe inférieure) en fonction de la tension « Wien » à différentes tensions « source » allant de $V_s = 4 \text{ kV}$ à $V_s = 20 \text{ kV}$. Pour chaque faisceau, $V_{ext} = -1/3 V_s$, $V_{Einzel} = 3/4 V_s$, et $HF = 10 \text{ W}$.

Dans chaque spectre, on observe la présence de trois pics dans la cage de Faraday, le premier est grand et les deux autres sont plus petits. La position, la forme et l'amplitude des pics

changent avec la tension « source ». L'amplitude du pic principal sur la cage de Faraday augmente de $4,7 \mu\text{A}$ à $V_s = 20 \text{ kV}$ jusqu'à $5,6 \mu\text{A}$ à $V_s = 12 \text{ kV}$ puis diminue et descend à $1,4 \mu\text{A}$ pour le faisceau à $V_s = 4 \text{ kV}$.

On observe sur les mesures du diaphragme « Wien » que le courant diminue pour chaque pic dans la cage de Faraday. Il y a également une baisse importante du courant mesuré pour $V_s = 4-14 \text{ kV}$ à partir d'une certaine valeur de tension « Wien ». Le courant maximum mesuré sur le diaphragme « Wien » se situe entre 11 et $12 \mu\text{A}$ pour les spectres de 20 à 10 kV et il diminue pour les faisceaux de plus basse énergie, jusqu'à $6,6 \mu\text{A}$ à 4 kV .

La présence de plusieurs pics indique que différentes particules sont présentes dans le faisceau. Le pic le plus grand se situe à basse tension « Wien » et est identifié comme correspondant aux ions N^+ et N_2^+ . Le pic suivant correspond aux ions H_2^+ et le dernier pic correspond aux protons (H^+). Les pics du courant dans la cage de Faraday sont associés à des diminutions du courant sur le diaphragme « Wien » et indiquent le passage du faisceau dans ce diaphragme. Les amplitudes des creux du courant mesuré sur le diaphragme « Wien » sont comparables aux amplitudes des pics associés dans la cage de Faraday. La diminution du courant dans la cage de Faraday, mesurée lors de la diminution de la tension « source », peut s'expliquer par une augmentation de la divergence du faisceau en sortie de la source. Ceci est corroboré par les simulations de la source et les mesures effectuées sur le diaphragme « source » qui ne sont pas présentées ici. La diminution du courant sur le diaphragme « source » pour les plus hautes tensions « Wien » correspond aux particules qui sortent du diaphragme « Wien » et ne sont donc plus mesurées, comme montré dans la simulation Figure III.15. Le fait que le courant mesuré ne commence pas au maximum pour les très basses tensions « Wien » est aussi expliqué par ce phénomène.

b. Positions des pics dans la cage de Faraday en fonction de la tension « source »

La Figure III.19 montre les tensions « Wien » associées aux trois pics du courant dans la cage de Faraday en fonction de la racine carrée de la tension « source ». La série de pics associée aux ions N^+ et N_2^+ est indiquée par les carrés bleus, la série de pics de H_2^+ est indiquée par des ronds rouges et celle associée aux protons par les triangles verts.

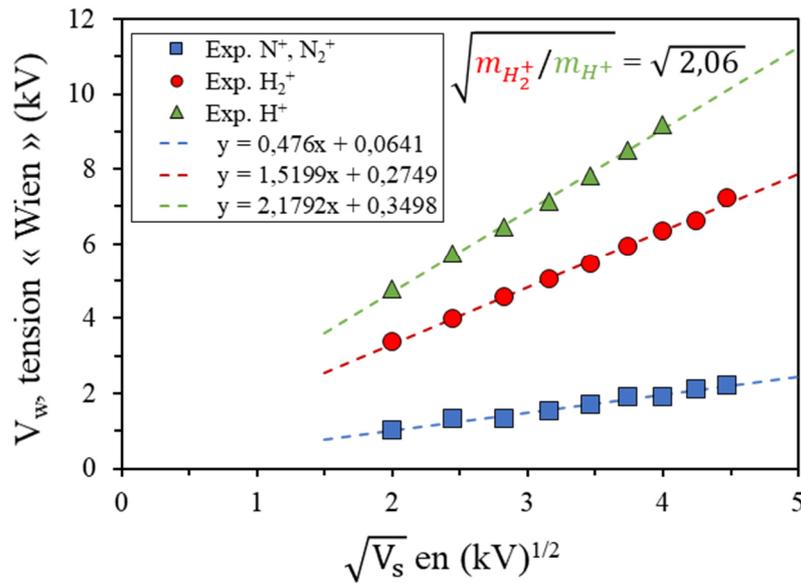


Figure III.19 : Tension « Wien » associée au maximum du courant dans la cage de Faraday des trois pics de la Figure III.18 en fonction de la racine carrée de la tension « source ». Les séries de points sont ajustées linéairement.

On voit que la position des pics se décale vers les hautes tensions « Wien » quand la tension « source » augmente. Les séries sont très bien ajustées par des droites.

Dans le filtre de Wien, en posant que la force du champ électrique compense la force du champ magnétique, on obtient :

$$V_w = \left(\sqrt{\frac{2 \cdot e}{m}} \cdot B \cdot \frac{d}{2} \right) \times \sqrt{V_s}, \quad (5)$$

où m est la masse de la particule en kg, d est la distance entre les électrodes du filtre de Wien, e est la charge élémentaire, B est le champ magnétique en T.

Donc V_w dépend linéairement de $\sqrt{V_s}$. Pour deux particules, le rapport des coefficients directeurs des droites $V_w = f(\sqrt{V_s})$ correspond au rapport de la racine carrée des masses. Le rapport de ces coefficients entre les équations associées aux ions H_2^+ et aux protons (H^+) correspond à un rapport des masses mesuré de 2,06, très proche de la valeur théorique (2). Par ailleurs, le rapport des masses entre les séries associées à H^+ et aux ions d'azote est de 20,96. Cette valeur se situe entre la valeur attendue pour un pic de N^+ (14) et pour un pic de N_2^+ (28).

En utilisant l'équation (5), le coefficient directeur de la courbe des protons correspondrait à une valeur de champ magnétique dans le filtre de Wien de 2,48 kG et celui de la courbe des

H_2^+ à une valeur de champ de 2,45 kG. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs de champ mesurées (inférieur à 2 kG). Cela est probablement dû au fait que les champs électrique et magnétique ne soient pas homogènes, contrairement à ce qu'assume le modèle utilisé ici. On remarque aussi que, contrairement à l'équation théorique, l'*offset* n'est pas de zéro dans l'équation des droites. L'*offset* est de 350 V pour le pic de protons et de 275 V pour le pic des H_2^+ . Cet *offset* peut être associé à un désalignement mineur de la cage.

3.4.2. Caractérisation du pic associé à la détection des ions N^+ et N_2^+

On observe que le pic associé aux ions N^+ et N_2^+ est majoritaire dans l'expérience et sa caractérisation est présentée ici. Dans cette expérience, la cage de Faraday est volontairement désalignée de 19 mm à gauche de manière à réduire son ouverture et à séparer davantage les faisceaux de différentes masses contenus dans ce pic.

La Figure III.20 montre les pics associés à la détection des ions N^+ et N_2^+ sur le spectre de tension « Wien », obtenus lors de cette expérience avec la cage désalignée pour différentes tensions « source » allant de 4 à 20 kV (a). La Figure III.20 montre aussi la position des pics de N^+ et de N_2^+ en fonction de la racine carrée de la tension « source ». Les positions des deux pics sont ajustées avec des régressions linéaires. Le rapport des coefficients directeurs des droites correspond à un rapport entre les masses de 1,59.

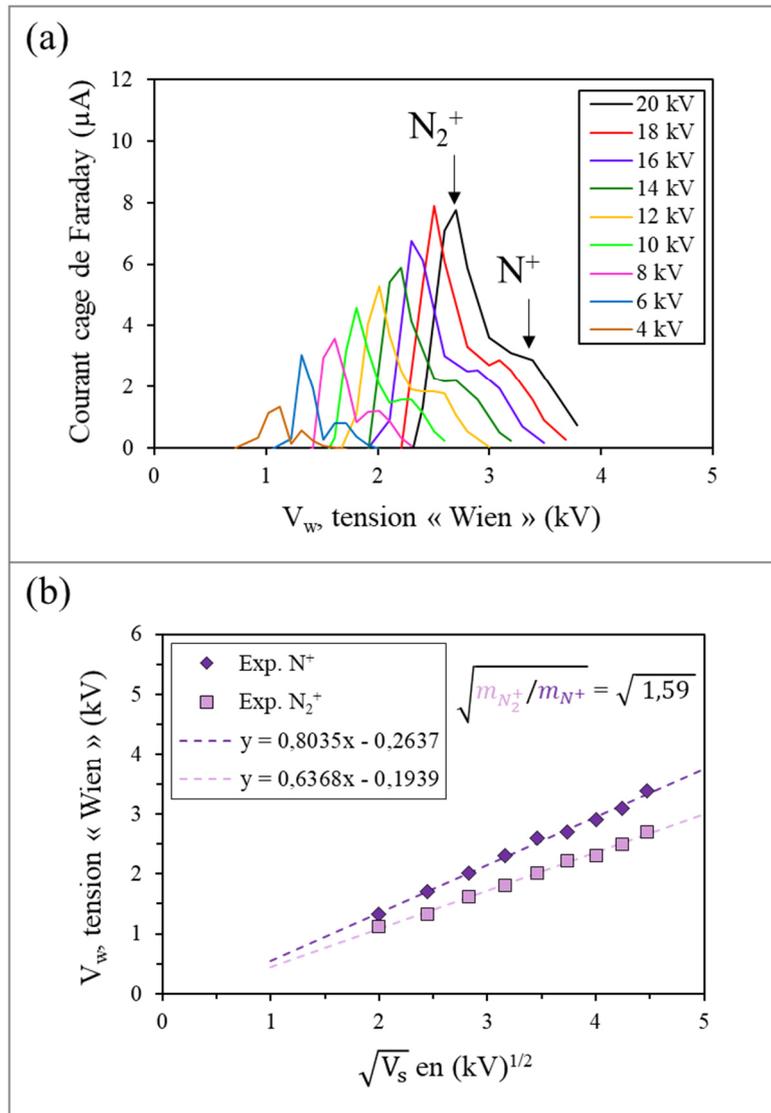


Figure III.20 : Mesures du courant dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes tensions « source » (a). Tension « Wien » au maximum du courant dans la cage de Faraday en fonction de la racine carrée de la tension « source » (b). Pour chaque faisceau, $V_{ext} = -1/3 V_s$, $V_{Einzel} = 3/4 V_s$, et $HF = 19,5 W$. Dans cette expérience la cage de Faraday est en retrait de 19 mm.

On observe, pour toutes les tensions « source », une plus grande quantité de N_2^+ que de N^+ . L'amplitude du pic associé à N_2^+ augmente quand la tension « source » augmente (1,5 µA pour $V_s = 4$ kV et 7,9 µA pour $V_s = 20$ kV). La position des pics en fonction de la racine carrée de la tension « source » est bien ajustée par une droite. En revanche, le rapport des masses expérimental (1,59) est différent de la valeur théorique (2). On observe aussi que les *offsets* des équations de droites sont négatifs.

Le rapport de masse plus faible qu'attendu et les *offsets* négatifs sont causés par le désalignement de la cage de Faraday. En effet, avec un désalignement de la cage à gauche, il

faut mettre davantage de champ électrique qu'auparavant pour atteindre la cage et dévier le faisceau vers la gauche.

3.4.3. Simulation de la position et de la largeur des pics du spectre de masse

a. Positions des pics sur la cage de Faraday en fonction de la tension « source »

Pour cette série de mesures, la cage de Faraday est de nouveau au centre de la voie, légèrement décentrée à gauche de 4 mm. Nous allons utiliser la simulation SIMION pour expliquer les observations des spectres du courant sur la cage de Faraday et sur le diaphragme « Wien » en fonction de la tension « Wien » de la Figure III.18. Dans les calculs de SIMION, le décalage de 4 mm de la cage de Faraday est pris en compte et le faisceau est généré en sortie de source avec une divergence de 18 mrad.

La Figure III.21 montre la tension « Wien » des trois pics du courant dans la cage de Faraday observé dans l'expérience en fonction de la racine carrée de la tension « source » avec des symboles (carrés, ronds et triangles). Des calculs de simulation en utilisant SIMION montrent la position simulée des pics pour toutes les espèces (traits de couleur).

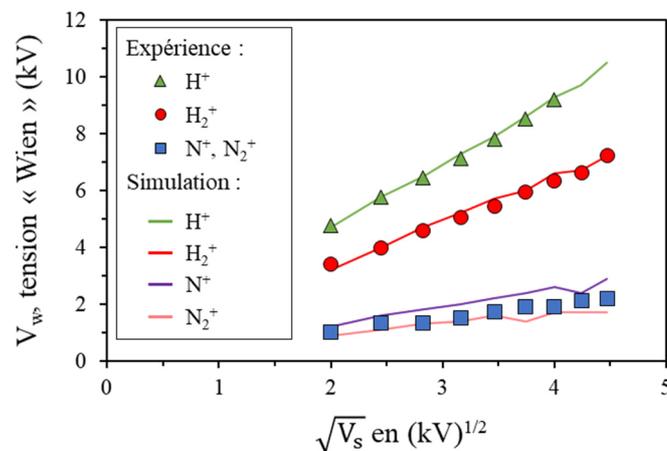


Figure III.21 : Tension « Wien » au maximum du courant dans la cage de Faraday en fonction de la racine carrée de la tension « source » dans l'expérience de la Figure III.18 (points) et dans la simulation SIMION (traits).

On observe un bon accord entre la position des pics simulés et l'expérience pour H^+ (en vert) et H_2^+ (en rouge). Concernant le premier pic expérimental (en bleu) il est encadré par la simulation de N^+ et par celle de N_2^+ conformément à notre interprétation.

b. Spectres du courant dans la cage de Faraday

La Figure III.22 montre les spectres de masse expérimentaux en échelle logarithmique (traits noirs) déjà présentés dans la Figure III.18. Les spectres simulés avec SIMION pour différentes masses de particules sont superposés aux spectres expérimentaux. Les proportions de chaque masse dans les spectres simulés sont ajustées afin que la somme des courbes simulées (traits noirs pointillés) ajuste au mieux la courbe expérimentale.

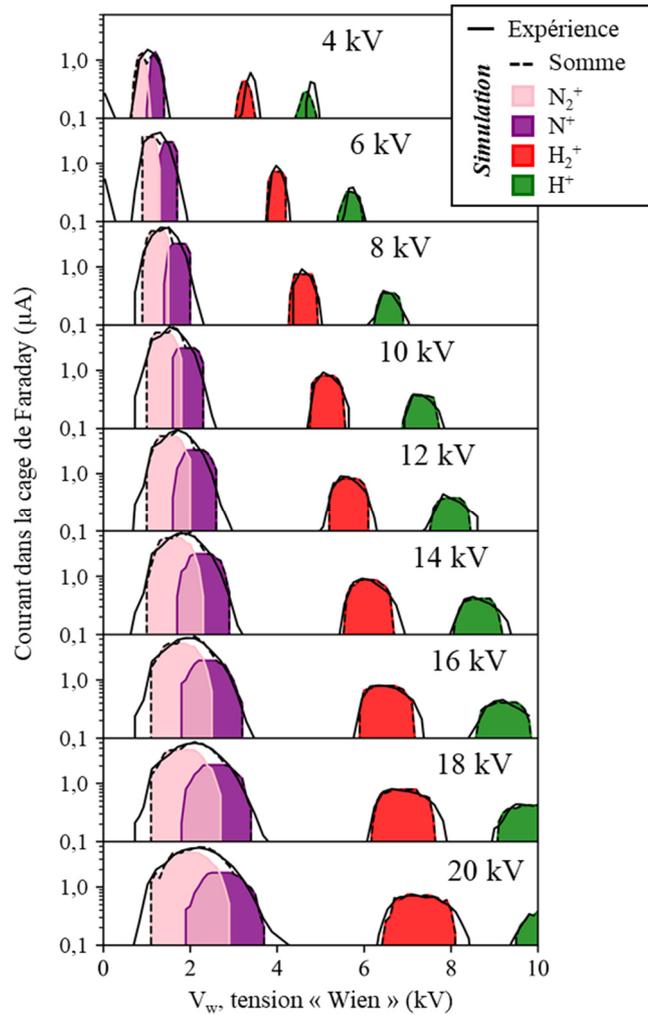


Figure III.22 : Graphiques en échelle logarithmique du courant dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes tensions « source » (allant de $V_s = 4$ kV à $V_s = 20$ kV) (expérience de la Figure III.18) comparés à l'addition des contributions des différentes masses simulées dans SIMION avec une divergence de faisceau de 18 mrad.

Pour toutes les tensions « source », on observe un très bon accord entre la position des pics de la simulation et la position des pics expérimentaux. On observe également un très bon accord entre la largeur simulée de chaque pic et la largeur expérimentale. Le pic des ions azote est très bien expliqué par la somme de deux pics (en rose et violet). Comme observé dans

l'expérience avec la cage de Faraday désalignée, les ions N_2^+ sont majoritaires par rapport aux ions N^+ . Les proportions entre tous les pics sont relativement stables pour des tensions « source » allant de 10 à 20 kV. En moyenne, elles sont de 5,4 % pour H^+ , 10,9 % pour H_2^+ , 28,4 % pour N^+ et 55,3 % pour N_2^+ .

c. Spectres du diaphragme « Wien »

La Figure III.22 montre, cette fois, les spectres du courant mesuré sur le diaphragme « Wien » en échelle logarithmique (traits noir) en fonction de la tension « Wien » déjà présentés dans la Figure III.18. Les spectres simulés avec SIMION pour différentes masses de particules sont superposés aux spectres expérimentaux. Les proportions de chaque masse sont les mêmes que celles dans le spectre du courant de la cage de Faraday. Un facteur multiplicatif de 1,7 a été introduit pour toutes les masses. Ce facteur peut s'expliquer par les électrons secondaires, en plus grande quantité sur le diaphragme « Wien ». La somme de toutes les contributions données par la simulation est montrée en traits noirs pointillés.

Le spectre expérimental est reproduit par la somme des contributions de différentes masses obtenues par la simulation. La position du premier creux dans le spectre est en accord avec la simulation, la profondeur du creux est surestimée par la simulation pour les faisceaux de 16 à 20 kV. Le spectre simulé montre une baisse du courant qui a lieu pour $V_w > 3$ kV pour le faisceau à $V_s = 4$ kV et pour $V_w > 10$ kV pour le faisceau à $V_s = 20$ kV. Cette chute est également observée dans l'expérience pour $V_s = 4-16$ kV mais la chute a lieu aux plus grandes valeurs de tension « Wien » dans l'expérience. Cette baisse de tension est due aux ions N^+ et N_2^+ qui sont déviés à gauche au point de ne plus percuter le diaphragme « Wien ». Le retard de la descente dans l'expérience peut être dû à un effet de bord lorsque le faisceau sort du diaphragme.

Pour toutes les tensions « source » sauf 4 kV, il existe une plage de tension « Wien » où toutes les particules considérées percutent le diaphragme « Wien ». Pour le faisceau à 6 kV, cette plage se situe à $V_w = 4,4$ kV. Elle augmente avec la tension « source » jusqu'à se trouver entre 4,3 et 9,5 kV pour la tension « source » de 20 kV.

On observe qu'à $V_w = 0$ kV, la simulation prédit que les ions H_2^+ et les protons (H^+) ne percutent pas le diaphragme « Wien ». Expérimentalement on observe en effet une baisse du courant mesuré à $V_w = 0$ kV.

Lorsque le faisceau de protons est aligné dans la voie, le faisceau de H_2^+ est toujours mesuré sur le diaphragme « Wien » pour toutes les tensions « source ». Entre 14 kV et 20 kV,

les faisceaux de N^+ puis de N_2^+ commencent à être mesurés mais ils ne percent pas le diaphragme « Wien » en dessous de $V_s = 14$ kV.

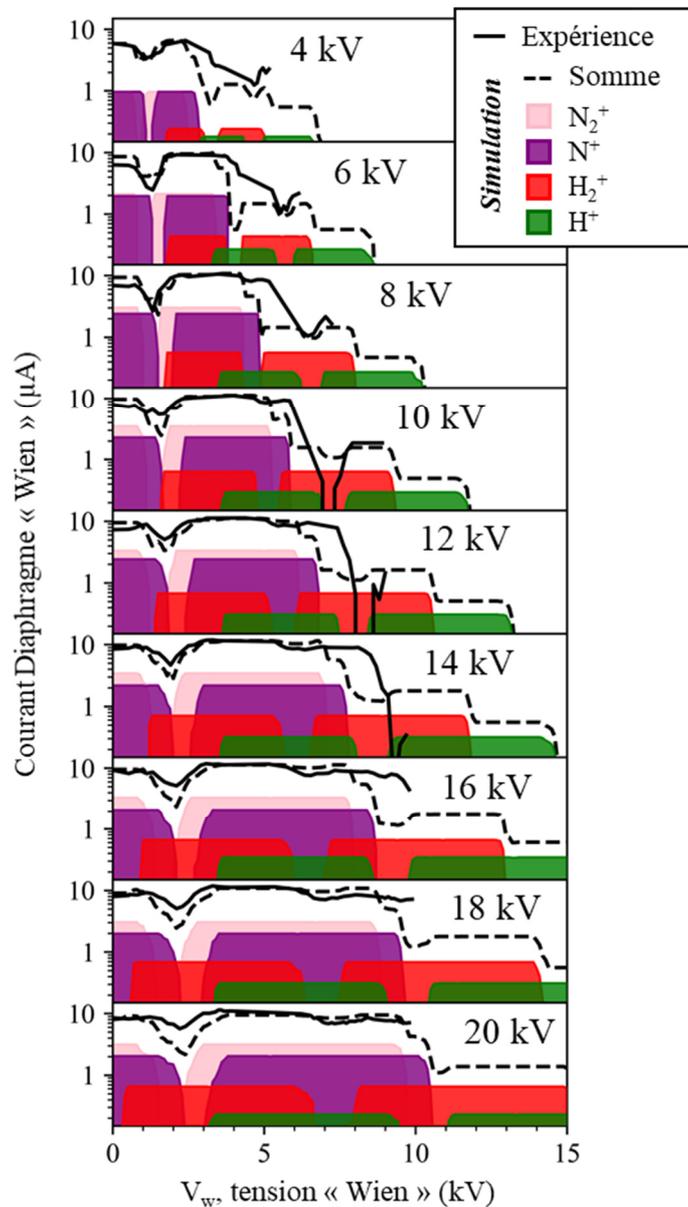


Figure III.23 : Graphiques en échelle logarithmique du courant sur le diaphragme « Wien » en fonction de la tension « Wien » pour $V_s = 4-20$ kV (expérience de la Figure III.18) comparés à l'addition des contributions des différentes masses données par la simulation. La simulation a été multipliée par 1,7.

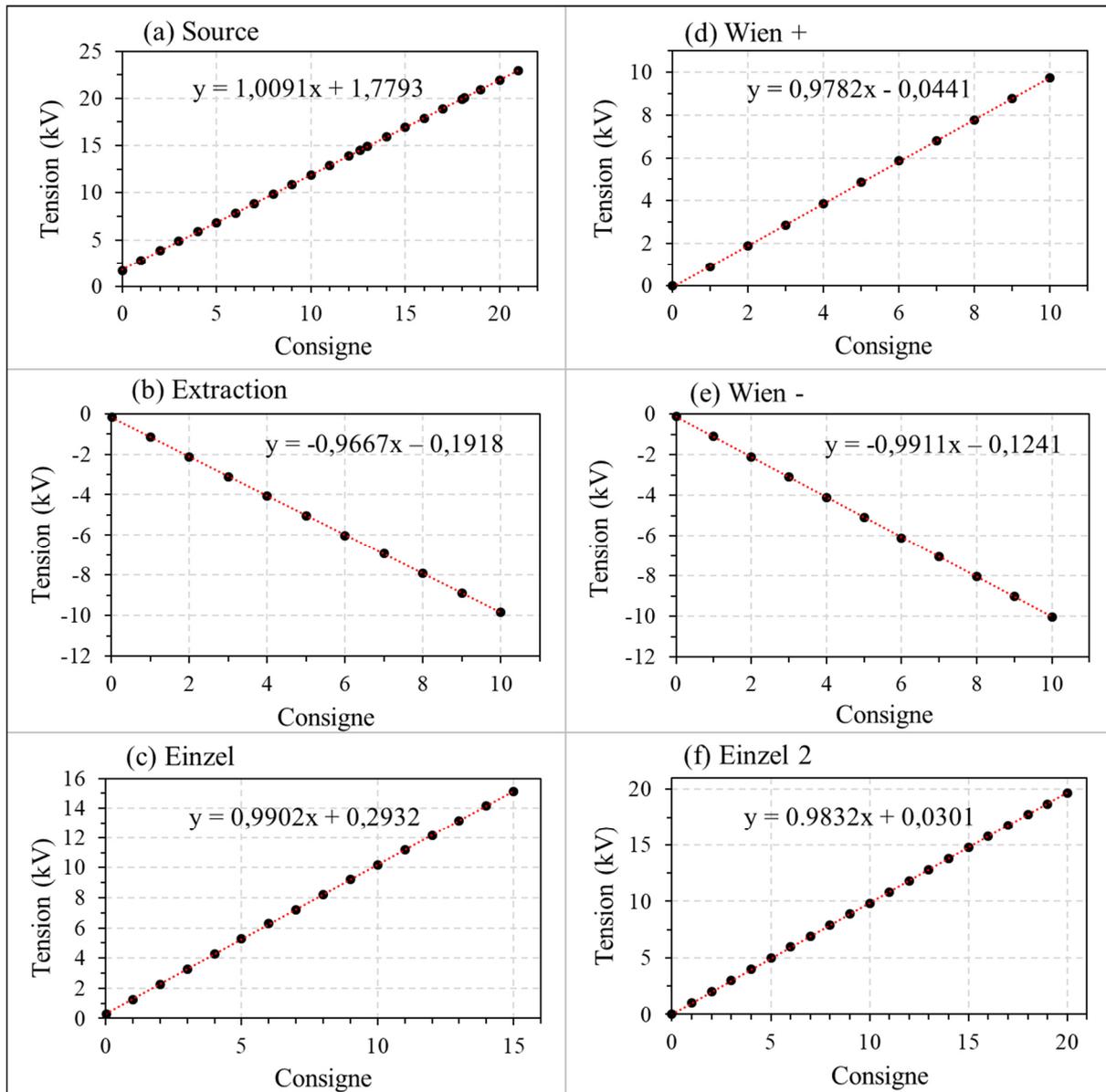
Conclusion

Une source de proton a été mise en œuvre sur DIAM et la calibration des instruments a été effectuée. La formation de premiers faisceaux et leur caractérisation a été effectuée grâce à une succession de tests et de calculs basés sur la simulation du mouvement des ions dans le dispositif. En effet, l'utilisation combinée des mesures et des simulations a permis d'identifier le faisceau de protons parmi les ions en sortie de source. Les paramètres permettant l'obtention d'un faisceau de protons de manière reproductible sont établis. Des dispositifs de mesures permettent la détection des ions non sélectionnés. Ils pourront être utilisés pour mesurer les variations d'intensité de la source d'ions pendant l'utilisation du faisceau de protons.

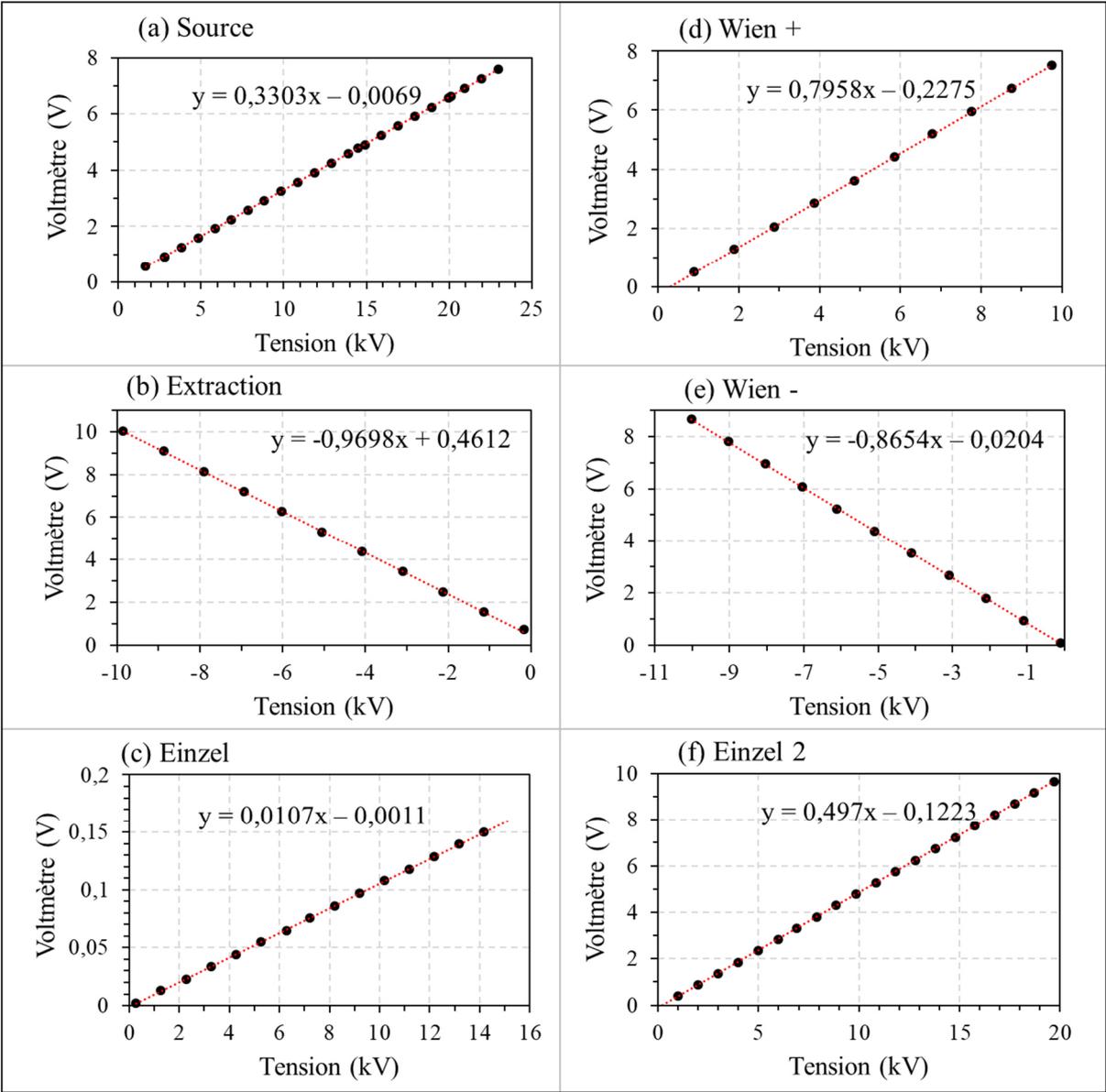
Le faisceau de protons peut maintenant être amené jusqu'au point de collision avec les agrégats afin d'ouvrir un nouvel ensemble d'expériences originales avec le dispositif DIAM.

Annexes du Chapitre III

Annexe III.1 : Courbes de calibration des alimentations haute tension de la plateforme « protons ». Pour chaque alimentation, la courbe montre l'évolution de la tension mesurée en fonction de la consigne appliquée. Ces courbes permettent d'estimer la tension réellement appliquée sur les éléments pendant une expérience.



Annexe III.2 : Courbes de calibration de la réponse des alimentations haute tension. Pour chaque alimentation, la courbe montre l'évolution du point de test de la tension affichée sur un voltmètre en fonction de la tension délivrée par l'alimentation.



Bibliographie du Chapitre III

- [1] H. Abdoul-Carime *et al.*, « Velocity of a Molecule Evaporated from a Water Nanodroplet: Maxwell–Boltzmann Statistics versus Non-Ergodic Events », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 49, p. 14685-14689, déc. 2015.
- [2] S. Hayakawa, A. Kitaguchi, S. Kameoka, M. Toyoda, et T. Ichihara, « Differences between the internal energy depositions induced by collisional activation and by electron transfer of $W(CO)_6^{2+}$ ions on collision with Ar and K targets », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, n° 22, p. 224320, juin 2006.
- [3] O. Meroueh et W. L. Hase, « Energy transfer pathways in the collisional activation of peptides », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 201, n° 1-3, p. 233-244, juill. 2000.
- [4] H. I. Kenttämä et R. G. Cooks, « Internal energy distributions acquired through collisional activation at low and high energies », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 64, n° 1, p. 79-83, mars 1985.
- [5] U. Saalman et R. Schmidt, « Excitation and relaxation in atom-cluster collisions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 15, p. 3213-3216, avr. 1998.
- [6] R. G. Cooks, « Special feature: Historical. Collision-induced dissociation: Readings and commentary », *J. Mass Spectrom.*, vol. 30, n° 9, p. 1215-1221, sept. 1995.
- [7] P. M. Mayer et C. Poon, « The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 608-639, juill. 2009.
- [8] F. Remacle et R. D. Levine, « An electronic time scale in chemistry », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 103, n° 18, p. 6793-6798, mai 2006.
- [9] F. Gobet *et al.*, « Ionization of water by (20–150)-keV protons: Separation of direct-ionization and electron-capture processes », *Phys. Rev. A*, vol. 70, n° 6, p. 062716, déc. 2004.
- [10] F. Gobet, « Fragmentation de molécules et d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse (vitesse relative de l'ordre de $c/100$) », p. 240.
- [11] B. Farizon, M. Farizon, et M. J. Gaillard, « Multifragmentation after multi-ionization of hydrogen clusters in high energy cluster–atom and cluster–cluster collisions », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 192, n° 1-3, p. 259-266, sept. 1999.
- [12] B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, et S. Ouaskit, « Multiple H_3^+ fragment production in single collision of fast H_n^+ clusters with He atoms », p. 5, 1995.

- [13] J. Ma, F. Wang, et M. Mostafavi, « Ultrafast Chemistry of Water Radical Cation, $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$, in Aqueous Solutions », *Molecules*, vol. 23, n° 2, p. 244, janv. 2018.
- [14] H. Levy, « Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted. », *Science*, vol. 173, p. 141-143, juill. 1971.
- [15] S. Gligorovski, R. Streckowski, S. Barbati, et D. Vione, « Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$) », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 24, p. 13051-13092, déc. 2015.
- [16] J. Angot *et al.*, « Development of a New Compact 5.8 GHz ECR Ion Source », p. 4, 2016.
- [17] D. A. Dahl, « Simulation for the personal computer in reflection », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 200, n° 1-3, p. 3-25, déc. 2000.
- [18] É. Durand, *Magnétostatique*, Masson et Cie (Paris). 1968.

Conclusion générale

Les petits agrégats moléculaires protonés interviennent dans de nombreuses situations associées à des questions de société comme le changement climatique ou l'origine du vivant. Une grande variété d'agrégats moléculaires protonés a été produite sur le dispositif DIAM, sélectionnés pour leur intérêt en physique de l'atmosphère ou en astrophysique, mais aussi sur des aspects fondamentaux. Ce sont, en effet, de petits systèmes modèles sur lesquels expérience et théorie peuvent être développées de manière concertée.

Les abondances des agrégats produits sur DIAM peuvent être corrélées aux résultats sur les affinités protoniques calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). L'abondance dominante des agrégats mixtes composés du dipeptide de glycine protoné et d'une ou plusieurs molécules de glycine $H^+Gly_2(Gly)_{n=1-4}$ en est un exemple important. Le dimère de glycine est observé mais dans une moindre proportion. Différemment, dans le cas du méthanol sans présence d'eau, les agrégats de méthanol protonés dominent largement le spectre. Mais, comme dans le cas de la glycine, on observe l'agrégat mixte formé du diméthyléther protoné et de molécules de méthanol. On notera que la différence d'affinité protonique entre le diméthyléther et le méthanol est similaire à celle entre le dipeptide de glycine et la molécule de glycine. Ces résultats montrent que la différence d'affinité protonique est à prendre en compte mais aussi sa valeur absolue : les affinités protoniques du couple glycine et dipeptide de glycine sont nettement supérieures à celles du couple méthanol et diméthyléther. D'autres facteurs, liés à l'espace de phase accessible dans ces situations manifestement hors équilibre où se forment ces agrégats, peuvent aussi être pris en compte. En présence d'eau, il est à souligner que l'on observe systématiquement la série d'agrégats d'eau purs pour toutes les molécules d'intérêt. Si l'affinité protonique d'une molécule d'eau est faible, l'affinité protonique croît avec le nombre de molécules. Ainsi, à partir de cinq molécules d'eau, elle est supérieure à celle de la pyridine, par exemple.

DIAM permet d'observer de manière statistique la relaxation post-collisionnelle d'un grand nombre d'agrégats préalablement sélectionnés et les mesures quantitatives peuvent être comparées avec les résultats de modèles décrivant les conséquences de la redistribution de l'énergie dans l'agrégat.

Les résultats combinés aux résultats de dynamique moléculaire statistique montrent que, pour les agrégats mixtes pyridinium et eau, l'évaporation d'une molécule d'eau prend place avant une redistribution complète de l'énergie déposée dans l'ensemble de l'agrégat. Alors que l'hydronium est directement lié à plusieurs molécules d'eau, le principal vecteur du transfert d'énergie entre le pyridinium et les molécules d'eau est le proton localisé sur le site azoté du pyridinium. Ainsi, la pyridine stocke l'énergie déposée lors de la collision et cette énergie n'est pas immédiatement disponible pour évaporer une molécule d'eau. Un tel mécanisme dans l'atmosphère peut être directement relié à la croissance d'agrégats moléculaires et, par conséquent, aux premières étapes de la nucléation des aérosols.

L'étude de la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné $H^+(MeOH)_2$ dans DIAM met en évidence la compétition entre l'évaporation d'une molécule de méthanol et la réaction unimoléculaire de formation du diméthyléther. L'expérience a permis la mesure des rapports de branchement entre les trois processus en compétition : l'évaporation d'une molécule de méthanol et les deux mécanismes identifiés par *DFT* pour la réaction d'élimination de l'eau.

Une simulation de type Monte-Carlo a été développée pour quantifier la compétition entre ces différents canaux de relaxation à partir de la théorie de l'espace de phase (*PST*). La comparaison des résultats expérimentaux – rapport de branchement et distribution d'énergie cinétique libérée – avec ceux de la simulation montre un désaccord important pour les rapports de branchement. Cependant, les distributions de *KER* produisent des valeurs moyennes absolues et des décalages entre les distributions proches des valeurs expérimentales. Le modèle a été ajusté aux résultats expérimentaux en ne modifiant que les valeurs des constantes de temps. Un bon accord avec les résultats expérimentaux est obtenu et la différence entre la distribution de vitesse ainsi calculée et la distribution de vitesse mesurée laisse apparaître l'évaporation à haute vitesse qui est observée pour les agrégats de méthanol protonés contenant un plus grand nombre de molécules.

Ces résultats montrent que la description théorique est contrainte par la mesure des rapports de branchement et des distributions d'énergie cinétique libérée dans chaque canal, lors de la relaxation de l'agrégat dans une fenêtre de temps fixée, après une excitation par une collision unique à haute vitesse. Il apparaît que le modèle *PST*, associé à la redistribution complète de l'énergie avant dissociation, ne peut convenir, cependant les décalages systématiques observés sont des points de référence. La prise en compte de manière spécifique du temps de transfert de l'énergie entre les molécules de l'agrégat pourra être envisagée. Les résultats obtenus par ce modèle simple, ajustés aux résultats expérimentaux, pourraient être utilisables dans des modèles multi-échelles décrivant les milieux dilués sous irradiation.

L'étude de la relaxation post-collisionnelle dans les agrégats de glycine purs $H^+(Gly)_2$ et dans les agrégats de glycine mixte $H^+Gly_2(Gly)$ a permis la mise en évidence, d'une part, de la formation du dipeptide de glycine, et d'autre part, de l'allongement de la chaîne peptidique. Comme observé sur le méthanol, la méthode COINTOF-VMI permet l'identification du canal de réaction par détection corrélée des deux produits de réaction, le neutre et le chargé, après sélection en masse et en énergie de l'agrégat parent. Les distributions mesurées sont très bien ajustées par la somme de deux Maxwell-Boltzmann, ce qui conduit à étudier les états de transition pour la réaction d'élimination de l'eau dans le dimère de glycine protoné et dans le dimère mixte. Les résultats de ces études montrent la présence de plusieurs mécanismes dans lesquels le proton est impliqué de manière différente. Le développement du modèle statistique pour décrire la compétition entre plusieurs chemins de réaction pourrait permettre la mise en place d'un lien quantitatif entre les résultats de *DFT* et les mesures de distribution de *KER*.

L'ensemble de ces études, développé autour des agrégats moléculaires protonés et notamment autour de la glycine, montre que la formation du dipeptide de glycine et l'allongement de la chaîne peptidique sont observés dans une réaction unimoléculaire qui constitue une nouvelle voie pour la formation de chaînes peptidiques en conditions abiotiques. Ce résultat, associé à l'abondance marquée de la production de l'agrégat mixte dipeptide et glycine, montre que la formation du tripeptide est favorisée par rapport à la seule production de dipeptide par réaction unimoléculaire dans un petit agrégat protoné.

Un développement expérimental sur DIAM a été mis en œuvre avec la mise en fonctionnement d'une source de protons et la calibration des instruments associés. La formation de premiers faisceaux et leur caractérisation a été rendue possible grâce à l'utilisation combinée des mesures et des simulations. Le faisceau de protons a été identifié parmi les ions en sortie de source et les paramètres permettant l'obtention d'un faisceau de protons de manière reproductible sont établis. Des dispositifs de mesure permettent la détection des ions non sélectionnés pour former le faisceau. Ils pourront être utilisés pour mesurer les variations d'intensité de la source d'ions pendant l'utilisation du faisceau de protons. Le faisceau de protons peut maintenant être amené jusqu'au point de collision avec les agrégats afin d'ouvrir un nouvel ensemble d'expériences originales avec le dispositif DIAM. Une collision unique agrégat proton permet, en effet, d'accéder à une plus grande gamme d'énergie déposée pouvant aller jusqu'à l'ionisation d'une molécule de l'agrégat et ouvrant de nouveaux aspects de la formation d'ions moléculaires et d'espèces radicalaires sous irradiation.

Table des figures

Figure I.1 : « Forçage radiatif (FR) du changement climatique pendant l'ère industrielle en fonction des composantes émises entre 1750 et 2011. Les barres horizontales indiquent l'incertitude globale, tandis que les barres verticales concernent les composantes individuelles (leur longueur est proportionnelle à l'incertitude relative, la longueur totale étant égale à la largeur de la barre pour une incertitude de $\pm 50\%$). Les meilleures estimations des composantes totales comme individuelles (de gauche à droite) de la réponse sont données dans la colonne de droite. Les valeurs correspondent aux FR sauf dans le cas du forçage radiatif effectif (FRE) dû aux interactions aérosols–nuages (FRE_{ian}) et de l'ajustement rapide associé au FR dû à l'interaction aérosols-rayonnement (FR_{iar ajust. rap.}). Il convient de noter que le FR total dû à l'interaction aérosols-rayonnement ($-0,35 \text{ W m}^{-2}$) est légèrement différent de la somme des FR des composantes individuelles ($-0,33 \text{ W m}^{-2}$). Les aérosols organiques secondaires ne sont pas inclus, car leur formation dépend de divers facteurs qui n'ont pas été suffisamment quantifiés à ce jour. Le FRE des traînées de condensation comprend les cirrus qu'elles produisent. La combinaison du FRE_{ian} $-0,45 [-1,2 \text{ à } 0,0] \text{ W m}^{-2}$ et de l'ajustement rapide de l'iar $-0,1 [-0,3 \text{ à } +0,1] \text{ W m}^{-2}$ produit une composante intégrée d'ajustement due aux aérosols de $-0,55 [-1,33 \text{ à } -0,06] \text{ W m}^{-2}$. CFC = chlorofluorocarbones, HCFC = hydrochlorofluorocarbones, HFC = hydrofluorocarbones, PFC = hydrocarbures perfluorés, COVNM = composés organiques volatils non méthaniques. ». Figure et légende reproduites de la page 698 du chapitre 8 du rapport du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du Climat (GIEC) de 2013 [1]. 18

Figure I.2 : Evolution d'un nuage de pluie dans une atmosphère contenant peu d'aérosols (en haut) et dans une atmosphère contenant une quantité plus importante d'aérosols (en bas). Figure reproduite de Rosenfeld et al. (2008) « Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? » [10]. 20

Figure I.3 : Mesure de la taille des particules dans l'atmosphère à la station SMEAR II en Finlande, au niveau du sol. Diamètre en fonction du temps (a), variation de la concentration pour la gamme de taille 1,7-2,1 nm (b), 1,2-1,7 nm (c) et 0,9-1,2 nm (d). Figure reproduite de Kulmala et al. (2014) « Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation » [14]. 21

Figure I.4 : (a)-(c) : Schéma des étapes microscopiques d'un scénario d'agrégation dans l'atmosphère à partir d'acide sulfurique et de composés organiques. (d) : Enthalpie de la nouvelle particule en fonction de sa taille. Figure reproduite de Zhang (2010) « Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation » [15].	22
Figure I.5 : Concentration dans l'atmosphère des ions positifs (a), des espèces négatives (b) et des espèces neutres (c) en fonction de l'altitude et température d'équilibre des ions, des espèces neutres et des électrons en fonction de l'altitude (d). Les régions de l'atmosphère sont coloriées et nommées sur la gauche et superposées aux couches de l'ionosphère D, E et F, indiquées à droite. Ces données montrent des valeurs typiques pendant le jour et à une latitude moyenne. MSP (Meteoritic Smoke Particle) fait référence aux particules météoritiques. Figure reproduite de Shuman et al. (2015) « Ambient and Modified Atmospheric Ion Chemistry: From Top to Bottom » [31] avec l'ajout des données des agrégats d'eau protonés [32] et des espèces neutres [33].	24
Figure I.6 Mesure par spectrométrie de masse de la composition de l'atmosphère en ion positif pendant le jour, au-dessus de la forêt boréale de Hyytiälä (Finlande). Figure reproduite de Ehn et al. (2010) « Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest » [35].	25
Figure I.7 : Vue schématique du Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (DIAM).	29
Figure I.8 : Vue schématique de la technique COINTOF-VMI.	30
Figure I.9 : Histogramme COINTOF des différences de temps d'arrivée entre le premier et le deuxième fragment détecté lors de la collision unique entre un agrégat protoné pyridine-eau $H^+Py(H_2O)$ à 8 keV et un atome d'argon.	31
Figure I.10 : Schéma de principe montrant l'utilisation des données multiparamétriques pour extraire la distribution de vitesse d'une espèce neutre par la méthode COINTOF-VMI.	32
Figure I.11 : Représentation de la surface d'énergie potentielle pour un système à deux degrés de liberté, x et y.	35
Figure I.12 : Vue schématique de 17 modes propres de vibration du dimère protoné de pyridine et d'eau (sur 39 au total). Les mouvements des atomes sont représentés par les flèches jaunes. ϵK est la fréquence du $K^{ème}$ mode propre de vibration, exprimée en énergie (Calcul DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p) avec correction).(a) : 13 modes impliquant la pyridine (b) : 4 modes impliquant l'eau.	37
Figure I.13 : Une trajectoire de simulation de dynamique moléculaire statistique pour un tétramère d'eau protoné avec le potentiel OSS2. L'excitation a lieu à $t = 0$ ps.	40

Figure I.14 : (a) Représentation schématique de l'espace de phase décrivant une réaction unimoléculaire dans la théorie de l'espace de phase (PST). Le processus dont on veut déterminer les propriétés est représenté par une flèche. Figure reproduite de Hansen (1999) « Statistical emission processes of clusters » [80]. (b) Surface d'énergie potentielle pour le processus représenté par la flèche. 43

Figure II.1 : Spectres de masse détaillant les ions moléculaires formés dans la source de DIAM entre 2013 et 2021 pour différentes molécules, correspondant successivement de haut en bas à : eau, eau deutérée, pyridine et eau, méthanol et eau, méthanol sec, glycine et eau, glycine sèche. 60

Figure II.2 Spectres de masse des ions protonés produits par impact d'électrons sur un faisceau d'agrégats neutres après la détente adiabatique d'un gaz porteur contenant une vapeur sèche de glycine (a) ou une vapeur de glycine et d'eau (b). Le peptide de glycine protoné H^+Gly_2 et les agrégats mixtes protonés $H^+Gly_2(Gly)_{n=1,2}$ sont indiqués par les flèches vertes. Les agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_{n=7-15}$ sont indiqués par les flèches bleues. 63

Figure II.3 : Structures des états fondamentaux des espèces étudiées dans DIAM calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Les espèces neutres sont sur la première ligne et les espèces protonées sur la deuxième ligne. La flèche verte indique la position du proton. DKP est l'abréviation de 2,5-diketopiperazine. 66

Figure II.4 : Distances calculées pour les différentes liaisons hydrogène mises en jeu dans l'état fondamental du dimère de glycine neutre et du dimère de glycine protoné. Calculs DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p). 67

Figure II.5 : Affinités protoniques de la glycine et de ses produits de réactions obtenues par des calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant différentes théories : B3LYP/6-311++G(2df,p) à 0 K, M06-2X/6-311++G(2df,p) à 0 K, à 100 K et à 298,15 K. 68

Figure II.6 : Affinités protoniques calculées en DFT des espèces étudiées dans DIAM (barres roses), comparées aux valeurs d'affinité protonique calculées avec divers niveaux de théorie ab initio ou DFT de la littérature (croix en couleur) pour l'eau et les agrégats d'eau ($(H_2O)_{n=1-3}$) [25, 26], la pyridine (Py) [27, 28], le méthanol (MeOH) et diméthyléther (DME) [25], la glycine (Gly) [29–33], le dipeptide de glycine (Gly_2) [24, 32], le tripeptide de glycine (Gly_3) [30, 32, 34–36] et le 2,5-diketopiperazine (DKP) [37]. 71

Figure II.7 : Affinités protoniques calculées en DFT des espèces étudiées dans DIAM (barres roses) comparées aux valeurs d'affinité protonique mesurées (croix en couleur) pour

l'eau (H₂O) [42], le dimère d'eau ((H₂O)₂) [43], le méthanol (MeOH) [42], le diméthyléther (DME) [42], la pyridine (Py) [42], la glycine (Gly) [42, 44–46], le dipeptide de glycine (Gly₂) [45, 47, 48], le tripeptide de glycine (Gly₃) [42, 47, 48] et le 2,5-diketopiperazine (DKP) [37].

..... 73

Figure II.8 : Valeurs d'énergie calculées en M06-2X/6-311++G(2df,p) pour les états fondamentaux des différentes espèces neutres et protonées étudiées dans DIAM. Dans l'histogramme du haut, sont tracées l'énergie de vibration E_{vib} calculée à 298,15 K (en violet) et à 100 K (en orange) et l'énergie de point zéro E_{ZP} (en vert) avec un coefficient de 0,1. En bas et sur une autre échelle, sont reportées les énergies potentielles totales des espèces sont tracées, comprenant l'énergie électronique (négative) et l'énergie de point zéro (positive)..... 75

Figure II.9 : Distributions de vitesse d'une seule molécule d'eau évaporée depuis des agrégats d'eau purs (en haut) et des agrégats d'eau et de pyridine (en bas). Les parties à basse vitesse des distributions sont ajustées par une seule Maxwell-Boltzmann (en haut) et par deux Maxwell-Boltzmann (en bas). 81

Figure II.10 : Structures de l'état fondamental de (a) l'agrégat composé d'eau et de pyridine protoné $\text{H}^+\text{Py}(\text{H}_2\text{O})_4$ et de (b) l'agrégat d'eau pur protoné $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (calcul DFT, M06-2X/6-311++G(2df,p)). 83

Figure II.11 Distribution de vitesse d'une molécule d'eau évaporée depuis l'agrégat $\text{H}^+\text{Py}(\text{H}_2\text{O})_4$. (a) Mesure de la distribution de vitesse (courbe rouge) et contributions de type Maxwell-Boltzmann calculées en SMD correspondant à l'excitation de la pyridine (courbe verte) et à l'excitation de l'eau (courbe bleue). La somme des contributions est représentée en marron. Les poids des deux contributions ont été obtenus en ajustant les données expérimentales avec les calculs montrés en (b) et (c). Les encarts (b), (c) et (d) montrent les distributions de vitesse obtenues par calcul de SMD. Sur la courbe (d), sont comparées les distributions de vitesse dans le cas de l'excitation de la pyridine (courbe verte) ou dans le cas de l'excitation de l'eau (courbe bleue) avec la distribution de vitesse dans le cas d'une redistribution uniforme de l'énergie dans tout l'agrégat (courbe noire). Figure reproduite de Feketeová et al. (2019) « Impact of a hydrophobic ion on the early stage of atmospheric aerosol formation » [76]. .. 84

Figure II.12 Variation de l'énergie cinétique initialement déposée dans l'ion moléculaire, moyennée sur un grand nombre de trajectoires de SMD et normalisée. La relaxation de l'énergie est montrée suite à l'excitation de H_3O^+ dans l'agrégat $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (courbe bleue) et après l'excitation de PyH^+ , pour les agrégats de $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=2-4}$ (courbes noire, verte et rouge). Figure reproduite de Bertier et al. (2022) « Energy Dispersion in Pyridinium–Water Nanodroplets upon Irradiation » [66]. 85

Figure II.13 : Distributions d'énergie cinétique libérée mesurées expérimentalement et normalisées à la somme des évènements de chacun des canaux de dissociation. Les courbes bleue et verte correspondent à deux chemins de réaction conduisant à la formation de diméthyléther via l'élimination d'une molécule d'eau. La courbe en orange correspond à l'évaporation d'une molécule de méthanol sans fragmentation. 87

Figure II.14 : Schéma des canaux de relaxation (a) et chemins de réaction correspondant (b), calculés en DFT (M06-2X/6-311++G(2df,p)), associés aux processus de relaxation du dimère de méthanol protoné. Partie (b) reproduite de la page 120 de la thèse de Thibaud Salbaing (2019) « Thermalisation dans une nanogoutte : évaporation versus réactivité » [4]. 88

Figure II.15 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat pour la réaction de formation du diméthyléther pour les deux états de transition (courbes bleue et verte) et pour l'évaporation d'une molécule de méthanol (en orange). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation : pas de dissociation (en gris), les deux états de transition donnant la formation du diméthyléther et l'élimination d'une molécule d'eau (TS2 et TS3), l'évaporation d'une molécule de méthanol et la fragmentation d'une molécule de l'agrégat après évaporation (en rose). Pour une distribution d'énergie interne uniforme entre 0 et 10 eV. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation calculée pour une distribution d'énergie interne uniforme entre 0 et 10 eV et comparaison entre les rapports de branchement expérimentaux et ceux du modèle en insert. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements (en trait pointillé) et comparée à la distribution mesurée expérimentalement (en trait plein)..... 92

Figure II.16 : Graphiques de corrélation entre l'énergie interne de l'agrégat et (a) l'énergie cinétique libérée (KER), (b) l'énergie interne du fragment chargé, (c) l'énergie interne du fragment neutre. 93

Figure II.17 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat (trait pointillé) et constante de temps corrigée (trait plein). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation calculée pour une distribution d'énergie interne uniforme. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements et comparée à la distribution mesurée expérimentalement. 94

Figure II.18 : Théorie de l'espace de phase (PST) appliquée à la relaxation post-collisionnelle du dimère de méthanol protoné. Pour l'évaporation, les calculs sont limités soit à

la fragmentation du méthanol protoné $H^+(CH_3OH)$ (A) soit à celle du méthanol neutre (CH_3OH) (B). Pour chacune des deux figures : (a) : Constante de temps calculée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat (trait pointillé) et constante de temps corrigée (trait plein). (b) : Probabilité d'observer les différents canaux de relaxation ; ici, on ne considère que la fragmentation du méthanol protoné pour la courbe rose. (c) : Distribution d'énergie cinétique libérée lors de la relaxation, calculée pour une distribution énergie interne uniforme. (d) : Distribution calculée normalisée à un même nombre d'évènements et comparée à la distribution mesurée expérimentalement. 96

Figure II.19 : Distribution de vitesse de la molécule évaporée pour le dimère de méthanol protoné. La courbe expérimentale (en trait plein) est comparée à la somme entre l'évaporation corrigée, calculée par le modèle PST (courbe A) et l'évaporation ajustée par une gaussienne aux hautes vitesses (courbe B). 97

Figure II.20 : Distributions de vitesse d'une seule molécule évaporée depuis des agrégats de méthanol protonés (à gauche) et des agrégats d'eau protonés (à droite). Le dimère de méthanol étudié dans ce travail est présenté tout en haut à gauche. Les évènements non-ergodiques sont représentés par le trait pointillé vertical. 98

Figure II.21 : Histogrammes COINTOF de la différence de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le fragment neutre des évènements à deux fragments, produits par la relaxation du dimère pur de glycine $H^+(Gly)_2$ (a) du dimère mixte de glycine $H^+Gly_2(Gly)$ (b) après une collision unique avec un atome d'argon dans l'expérience DIAM. L'expérience (trait plein gris) est ajustée (trait pointillé noir) par la somme de différentes contributions : la formation d'un polypeptide par l'élimination d'une molécule d'eau (en rouge) ; l'évaporation d'une molécule (en bleu) ; la fragmentation des molécules (en vert). La courbe bleu clair sur le spectre de $H^+Gly_2(Gly)$ représente l'évaporation et la fragmentation d'une molécule de glycine. 99

Figure II.22 : Distribution de vitesse de la molécule d'eau éliminée (a) lors de la formation du dipeptide depuis un agrégat de glycine pur et (b) lors de la formation du tripeptide depuis un agrégat de glycine mixte. La courbe expérimentale (en rouge) est ajustée par la somme de deux Maxwell-Boltzmann (en trait pointillé rouge), les deux contributions sont montrées en bleu et en vert. 101

Figure II.23 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) pour la formation du dipeptide de glycine depuis un agrégat de glycine pur. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV)

correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+(Gly)_2$. La flèche noire verticale indique le processus d'évaporation d'une molécule de glycine depuis l'agrégat. 103

Figure II.24 : Profil de réaction calculé via différentes méthodes de chimie quantique et comparé aux résultats de Redondo et al. [81] pour la formation du dipeptide de glycine depuis un agrégat de glycine pur. Les calculs initialement obtenus en HF/6-21G (en noir) sont optimisés en M06-2X/6-311G++(2df,p) (en rouge). Les calculs de Redondo en CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) (en bleu) sont comparés à nos calculs en CCSD(T)/6-311++G(2df,p)//M06-2X/6-311++G(2df,p) (en vert). La structure avant l'état de transition (TS) est différente dans nos calculs (rouge et noir) et dans les calculs de Redondo (bleu). GS désigne l'état fondamental du dimère de glycine protoné. La référence en énergie correspond aux molécules séparées $H^+Gly+Gly$ (0,00 eV). 105

Figure II.25 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte, dans le cas où le proton se trouve sur le dipeptide de glycine $H^+Gly_2(Gly)$, avec (en rouge) et sans (en vert) présence du proton sur le site de formation de la liaison peptidique. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat. 106

Figure II.26 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte, dans le cas où le proton se trouve sur la glycine $Gly_2(H^+Gly)$, avec (en rouge) et sans (en vert) présence du proton sur le site de formation de la liaison peptidique. Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat. 108

Figure II.27 : Profil de réaction calculé en DFT (M06-2X/6-311G++(2df,p)) à 0 K pour la formation du tripeptide de glycine depuis un agrégat de glycine mixte par un chemin « par étape » avec formation d'un complexe intermédiaire et dans le cas où le proton se trouve sur la glycine $Gly_2(H^+Gly)$ (en rose) ou sur le dipeptide de glycine $H^+Gly_2(Gly)$ (en bleu). Les énergies calculées comprennent l'énergie de point zéro. Les structures associées aux énergies

sont schématisées sur la figure et la flèche verte indique la position du proton. La référence d'énergie (0 eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'agrégat $H^+Gly_2(Gly)$. Les flèches noires verticales indiquent le processus d'évaporation d'une molécule de glycine ou d'une molécule de dipeptide de glycine depuis l'agrégat. 109

Figure II.28 : Profil de réaction résumant les chemins menant à la formation du tripeptide de glycine dans le cas où le proton se trouve sur le dipeptide de glycine lors de la réaction (à gauche) ou sur la glycine (à droite). Uniquement les énergies de l'état initial, de l'état de transition et de l'état final sont montrées. 110

Figure III.1 : Schéma du Dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires. Le faisceau de protons, composé de protons accélérés de 20 à 150 keV, est guidé jusqu'à un point de collision avec le faisceau d'agrégat. Suite à l'interaction, les fragments issus de la relaxation post-collisionnelle seront détectés avec la méthode COINTOF-VMI, en utilisant un dispositif à mesure de temps de vol linéaire (L-TOF) et un dispositif à mesure de temps de vol orthogonal (O-TOF). 137

Figure III.2 : Visualisation 3D du dispositif permettant la mise en service d'un faisceau de protons installé au sein de l'expérience DIAM. 139

Figure III.3 : Schéma montrant les différents éléments de contrôle du faisceau avant l'entrée dans le tube accélérateur. 140

Figure III.4 : Vue en coupe de la source d'ions à Résonance cyclotron électronique (ECR) développée à Grenoble [16] et utilisée dans DIAM. 142

Figure III.5 : Vues en coupe du filtre de Wien. 144

Figure III.6 : Cage de Faraday utilisée pour la mesure du courant du faisceau vue en 3D (a), vue de côté (b) et vue de face (c). 145

Figure III.7 : (a) : Panneau de contrôle/commande du dispositif faisceau de protons dans le logiciel LabVIEW. (b) : Photo d'une carte fibre optique permettant la transformation du signal optique en signal électrique et vice versa. 146

Figure III.8 : Schéma de principe de la procédure de lecture automatique des afficheurs par caméra optique. La photo traitée représente le tableau de voltmètre présent sur la plateforme HT. La procédure pour une caméra donnée consiste à traiter dans l'image un certain nombre de Zones d'intérêt prédéfinies (ROI) pour reconnaître les chiffres et les enregistrer dans un fichier de données. 148

Figure III.9 : Schéma du circuit haute fréquence pour l'injection d'ondes dans la source ECR. 149

Figure III.10 : Tension mesurée en sortie de l'amplificateur de la haute fréquence en fonction de la puissance théorique en sortie de l'amplificateur, calculée grâce aux caractéristiques techniques du générateur, de l'atténuateur et de l'amplificateur (points rouges). Un ajustement linéaire est effectué (droite noire). 150

Figure III.11 : Courant mesuré sur le diaphragme « source » (a) et dans la voie de faisceau (b) en fonction de la tension sur l'électrode d'extraction relative à la source lors d'un fonctionnement à $V_S = 20$ kV et HF = 10 W. Le courant dans la voie de faisceau est estimé par l'addition du courant sur le diaphragme « Wien » et du courant dans la cage de Faraday... 151

Figure III.12 : (a) : Vue en coupe de la partie extraction de la source ECR modélisée dans SIMION [17] avec l'électrode « extraction » (en jaune) et le diaphragme « source » (en rouge). (b) : Trajectoires calculées par SIMION visualisées sur des surfaces d'énergies potentielles pour $V_S = 20$ kV pour trois valeurs de tension « extraction ». Dans la simulation, les particules sont générées au niveau du trou de l'électrode plasma avec une direction tirée aléatoire dans un angle solide de 2π stéradians. L'énergie cinétique de chaque particule est choisie aléatoirement dans une distribution de Maxwell-Boltzmann d'une température de $1,2 \times 10^6$ K (100 eV). 152

Figure III.13 : Induction magnétique selon y mesurée dans le filtre de Wien avec la sonde de Hall à différentes positions verticales (points rouges), ajustement des mesures par la somme de deux fonctions (trait noir) qui reproduisent le champ créé par des solénoïdes cylindriques de diamètre a et de hauteur b/2 [18] : une pour chaque groupe d'aimants (traits vert et orange). 154

Figure III.14 : Carte de l'induction magnétique dans le filtre de Wien modélisée dans SIMION montrant les surfaces isochamp (lignes de couleur) et la direction des lignes de champ (lignes grises) (a). Induction magnétique selon y mesurée (points rouges) et calculée (courbe bleue) sur la ligne verticale au milieu du filtre de Wien (b) et sur la ligne horizontale au milieu du filtre de Wien, dans l'axe du faisceau (c). 156

Figure III.15 : Vue en coupe (a) et en 3D (b) de la simulation des trajectoires de H^+ (vert), H_2^+ (rouge), N^+ (rose) et N_2^+ (violet pâle) dans la voie, modélisée dans SIMION. Les électrodes sont représentées en marron et la zone de simulation est grisée et délimitée par des traits rouges. 157

Figure III.16 : Mesures du courant sur le diaphragme « source » (a) sur le diaphragme « Wien » (b) et dans la cage de Faraday (c) en fonction de la puissance Haute fréquence (HF) injectée dans la source pour un faisceau de H_2^+ dans la cage de Faraday avec $V_S = 20$ kV.. 158

Figure III.17 : (a) : Courant mesuré (trait noir) et simulé (trait de couleur) dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes valeurs de tension « Einzel » avec

$V_s = 20$ kV et HF = 10 W. (b) : Trajectoires des ions H_2^+ à la sortie du filtre de Wien et jusqu'à la cage de Faraday simulées pour $V_w = 7,05$ kV et pour différentes tensions « Einzel ». Le diaphragme « Wien » est représenté en noir et la cage de Faraday en marron clair. Le point focal est noté F. 160

Figure III.18 : Courant mesuré dans la cage de Faraday (courbe supérieure) et sur le diaphragme « Wien » (courbe inférieure) en fonction de la tension « Wien » à différentes tensions « source » allant de $V_s = 4$ kV à $V_s = 20$ kV. Pour chaque faisceau, $V_{ext} = -1/3 V_s$, $V_{Einzel} = 3/4 V_s$, et HF = 10 W. 162

Figure III.19 : Tension « Wien » associée au maximum du courant dans la cage de Faraday des trois pics de la Figure III.18 en fonction de la racine carrée de la tension « source ». Les séries de points sont ajustées linéairement. 164

Figure III.20 : Mesures du courant dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes tensions « source » (a). Tension « Wien » au maximum du courant dans la cage de Faraday en fonction de la racine carrée de la tension « source » (b). Pour chaque faisceau, $V_{ext} = -1/3 V_s$, $V_{Einzel} = 3/4 V_s$, et HF = 19,5 W. Dans cette expérience la cage de Faraday est en retrait de 19 mm. 166

Figure III.21 : Tension « Wien » au maximum du courant dans la cage de Faraday en fonction de la racine carrée de la tension « source » dans l'expérience de la Figure III.18 (points) et dans la simulation SIMION (traits). 167

Figure III.22 : Graphiques en échelle logarithmique du courant dans la cage de Faraday en fonction de la tension « Wien » pour différentes tensions « source » (allant de $V_s = 4$ kV à $V_s = 20$ kV) (expérience de la Figure III.18) comparés à l'addition des contributions des différentes masses simulées dans SIMION avec une divergence de faisceau de 18 mrad. ... 168

Figure III.23 : Graphiques en échelle logarithmique du courant sur le diaphragme « Wien » en fonction de la tension « Wien » pour $V_s = 4-20$ kV (expérience de la Figure III.18) comparés à l'addition des contributions des différentes masses données par la simulation. La simulation a été multipliée par 1,7. 170

Table des tableaux

Tableau II.1 : Energies calculées en M06-2X/6-311++G(2df,p) pour les espèces neutres et protonées étudiées dans DIAM. E_{elec} est l'énergie électronique, E_{ZP} est l'énergie de point zéro corrigée par le facteur d'échelle de la méthode. E_{tot} est la somme de E_{elec} et E_{ZP} . La valeur de l'énergie thermique ($E_{thermique}$) est indiquée ici pour 100 K et pour 298,15 K et correspond à la somme de l'énergie vibrationnelle moyenne (E_{vib}), l'énergie de rotation autour du centre de masse (E_r) et l'énergie de translation du centre de masse (E_t). L'affinité protonique (AP) à 0, 100 et 298,15 K est indiquée sur la dernière colonne. DME est l'abréviation de diméthyléther.

..... 69

Table des annexes

Annexe I.1 : Orbitales moléculaires calculées dans le dimère mixte pyridine-eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ avec la méthode de *DFT* M06-2X/6-311++G(2df,p) et énergie correspondante.. 47

Annexe I.2 : Fonctions de base d'un atome de carbone (a) et d'un atome d'hydrogène (b) dans le dimère mixte pyridine-eau $\text{PyH}^+(\text{H}_2\text{O})$ avec le *basis set* 6-311++G(2df,p)..... 48

Annexe II.1 : Structures des états fondamentaux des espèces étudiées dans DIAM calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau de théorie M06-2X/6-311++G(2df,p). Les espèces neutres sont présentées sur la première ligne et les espèces protonées sur la deuxième ligne. Les structures d'état fondamental optimisées qui sont présentées ici se basent sur des calculs théoriques déjà effectués pour : la glycine neutre [83, 84] et protonée [31], le dipeptide de glycine neutre [85] et protoné [86], le tripeptide de glycine neutre [87] et protoné [88, 89], le dimère de glycine neutre [90] et protoné [91], le DKP neutre [92] et protoné [37]. Ces structures sont aussi observées par différentes techniques expérimentales pour : la glycine neutre [93, 94] et protonée [95], le dipeptide de glycine neutre [96] et protoné [86], le tripeptide de glycine neutre [87] et protoné [88, 89], le dimère de glycine neutre [97] et protoné [98–100], le DKP neutre [92] et protoné [37]. 119

Annexe II.2 : Énergies des conformères de l'agrégat $\text{H}^+(\text{Gly}_2)\text{Gly}$ calculées en utilisant M06-2X/6-311++G(2df,p). Les énergies sont calculées sans contribution thermique (à 0 K) et en prenant en compte la correction de *ZPE* avec comme référence les molécules H^+Gly_2 et Gly infiniment éloignées. La flèche verte indique la position du proton. Les agrégats où le proton se trouve entre les deux molécules sont plus stables. La stabilité diminue quand le proton est lié à un OH ou bien quand il n'est pas impliqué dans une liaison hydrogène avec l'autre molécule. 121

Annexe II.3 : Tableau des affinités protoniques obtenues dans ce travail comparées aux valeurs de la littérature calculées et mesurées. DKP est l'abréviation de 2,5-diketopiperazine et DME est l'abréviation de diméthyléther. 122

Annexe II.4 : Structures calculées en *DFT* (M06-2X/6-311++G(2df,p)) des états fondamentaux des dimères mixtes glycine-eau neutre et protoné (a). Tableau des énergies calculées correspondantes (b). Ce dimère est présenté ici en annexe car il n'a pas été observé dans DIAM. 123

Annexe II.5 : Histogramme COINTOF de différence de temps d'arrivée entre le fragment chargé et le fragment neutre des événements à deux fragments produits par la relaxation du

dipeptide de glycine H^+Gly_2 après une collision unique avec un atome d'argon dans l'expérience DIAM. L'expérience (trait plein gris) est ajustée (trait pointillé noir) par la somme de différents canaux de fragmentation (en vert)..... 124

Annexe III.1 : Courbes de calibration des alimentations haute tension de la plateforme « protons ». Pour chaque alimentation, la courbe montre l'évolution de la tension mesurée en fonction de la consigne appliquée. Ces courbes permettent d'estimer la tension réellement appliquée sur les éléments pendant une expérience. 172

Annexe III.2 : Courbes de calibration de la réponse des alimentations haute tension. Pour chaque alimentation, la courbe montre l'évolution du point de test de la tension affichée sur un voltmètre en fonction de la tension délivrée par l'alimentation. 173