

Dynamiques moléculaires ultra courtes :
Photoionisation - photoélectron - photofragmentation
Application aux molécules d'intérêt biologique

Gilles Grégoire
Laboratoire de Physique des Lasers CNRS
Université Paris 13 - Villetaneuse

Spectroscopie « résolue en temps »

Expérience pompe/sonde femtoseconde

Observation « directe » des déplacements atomiques :

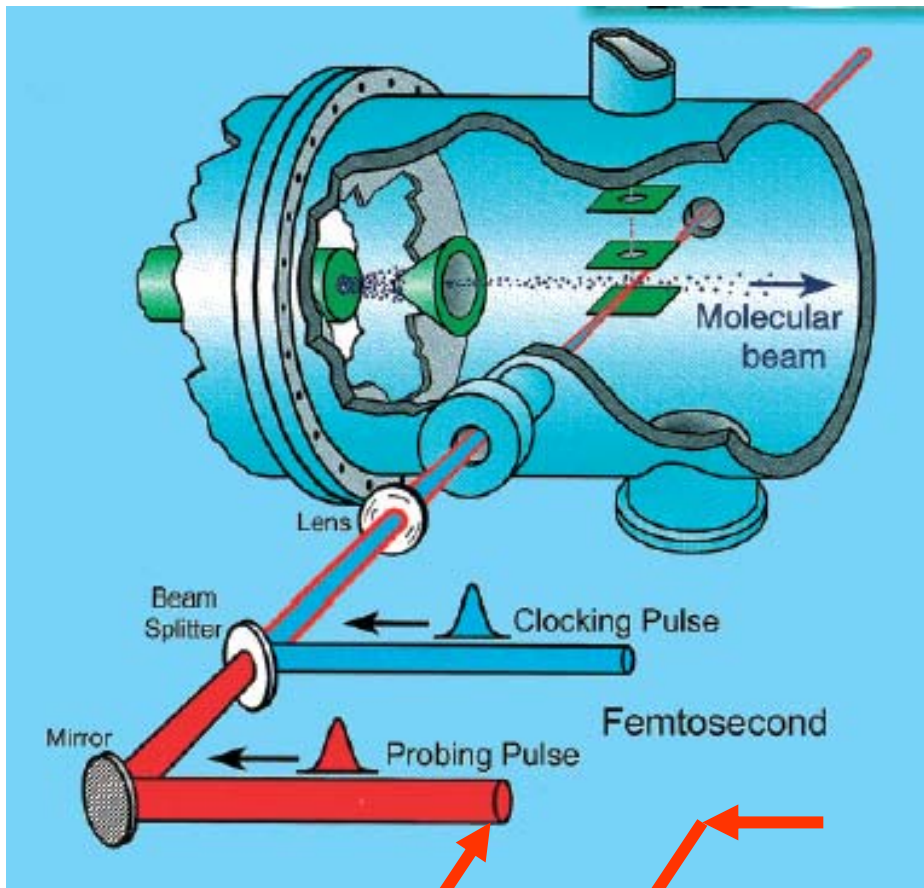
1. Processus réactionnel
2. Relaxation non radiative

Ordre de grandeur des temps de vibration : 10^{-13} - 10^{-15} s
→ Laser femtoseconde

Principe d'une expérience pompe/sonde :

1. Création d'un paquet d'onde dans un état électronique excité
2. Evolution du paquet d'onde sur la (les) surface(s) de potentiel
3. **Mesure** :
 - fluorescence
 - photoionisation: détection ions - électrons
 - photofragmentation : fragments

Expérience à deux couleurs



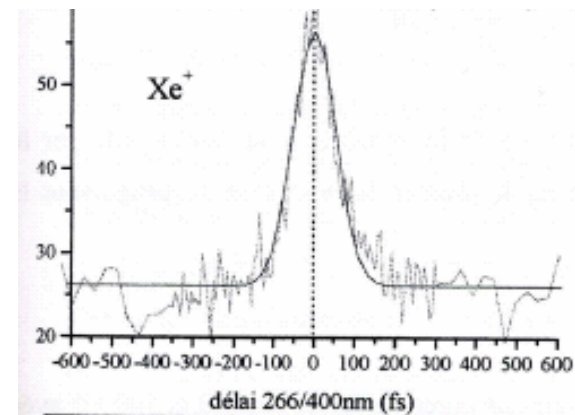
Ligne à retard optique

Pompe : prépare le paquet d'onde
UV

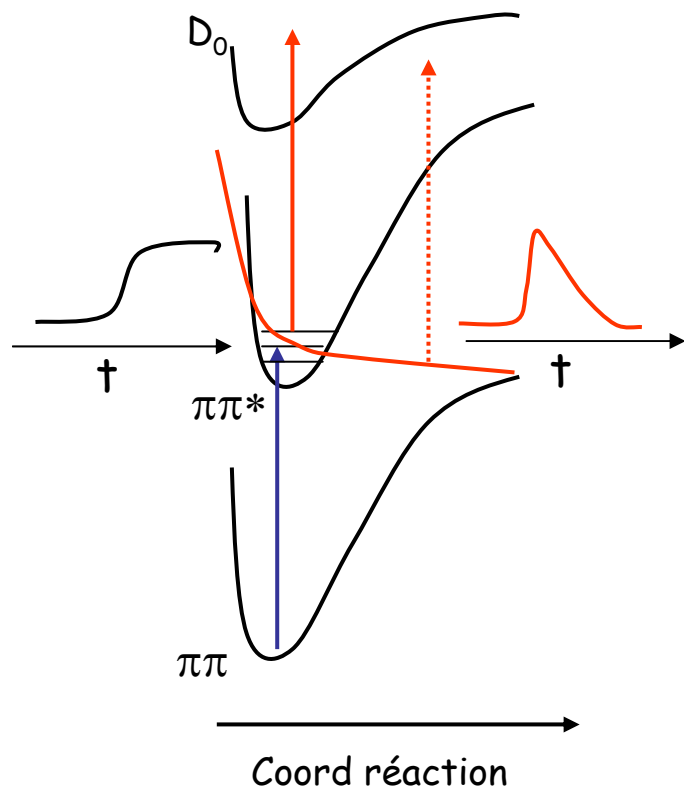
Sonde : décalé dans le temps
IR / vis / UV

➤ Mesure du temps « $t=0$ »

Xe : absorption multi photonique
non résonante



Nature des états électroniques des cycles aromatiques



✓ cycle aromatique Carbone : Benzene
Spectroscopie UV résolue
durée de vie ns, pas d'état couplé au $\pi\pi^*$

✓ cycle aromatique contenant des hétérocarbones X :
Bases ADN, AA aromatiques
Présence d'états électroniques couplés au $\pi\pi^*$

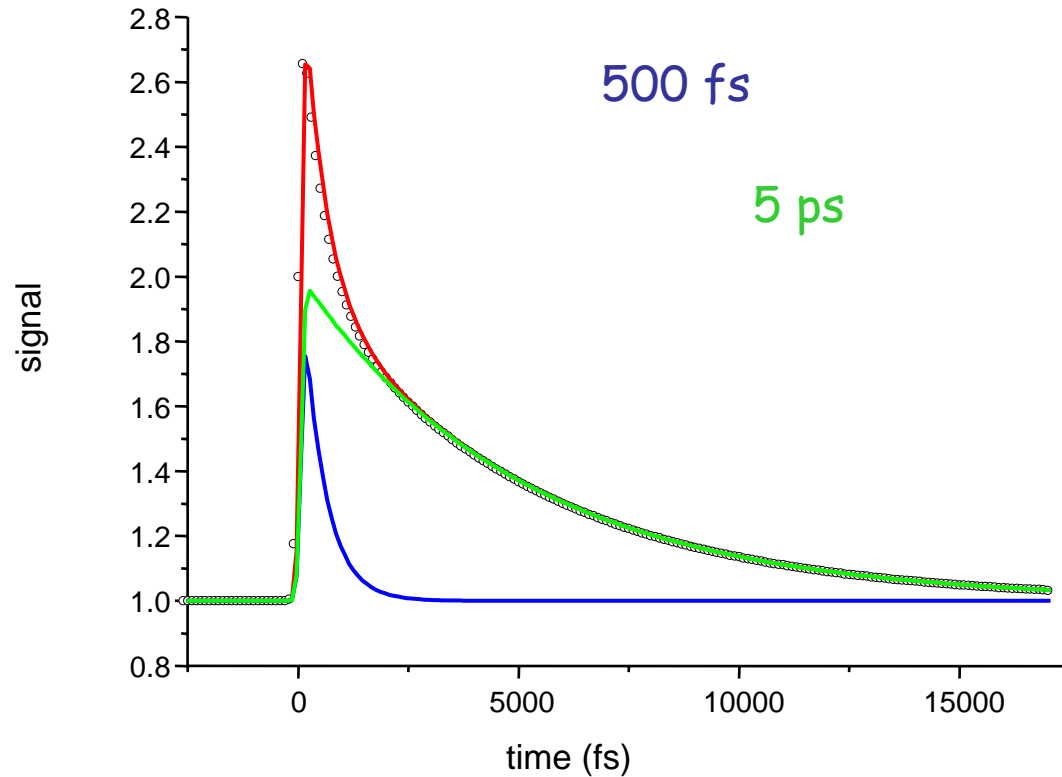
➤ $n\pi^*$: paire libre X, déformation du cycle, CI

➤ $\pi\sigma^*$: orbitale de Rydberg sur X-H, dissociatif
(Sobolewski-Jouvet: PCCP 4, 1093 (2002))

→Prédissociation de $\pi\pi^*$

→Durée de vie courte

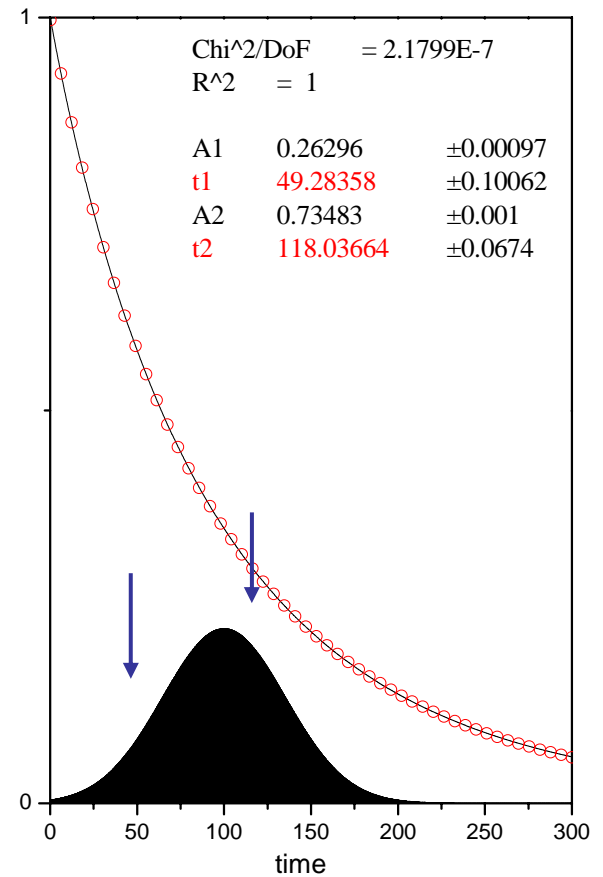
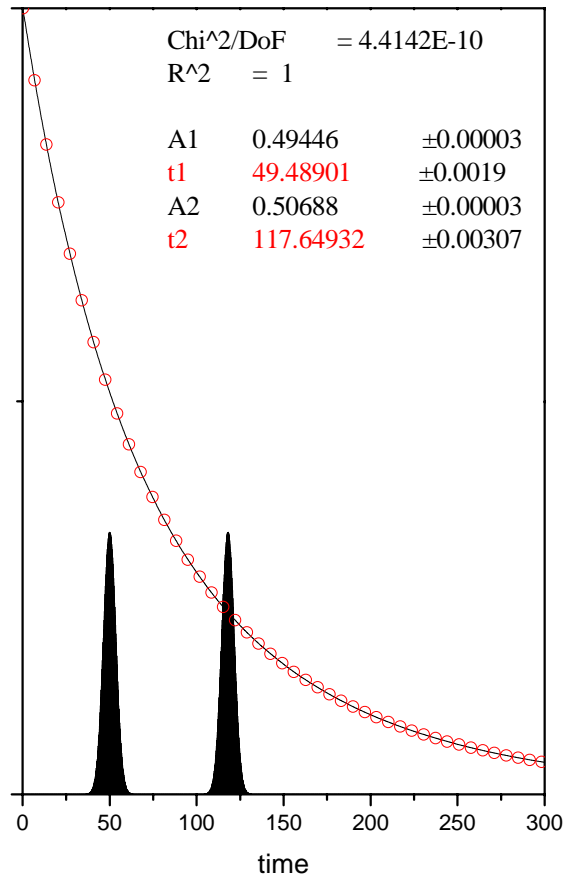
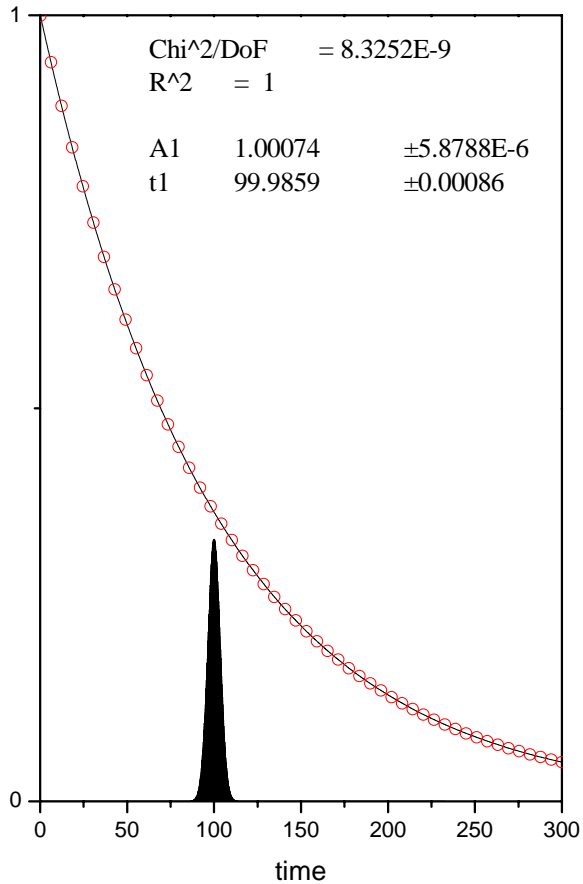
Fonction universelle de la femtologie: Exponentielle décroissante



$$Y(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

2 durées de vie = 2 états excités ou 2 isomères ou ... ????

Test: Génération d'un ensemble de τ et « le meilleur fit »

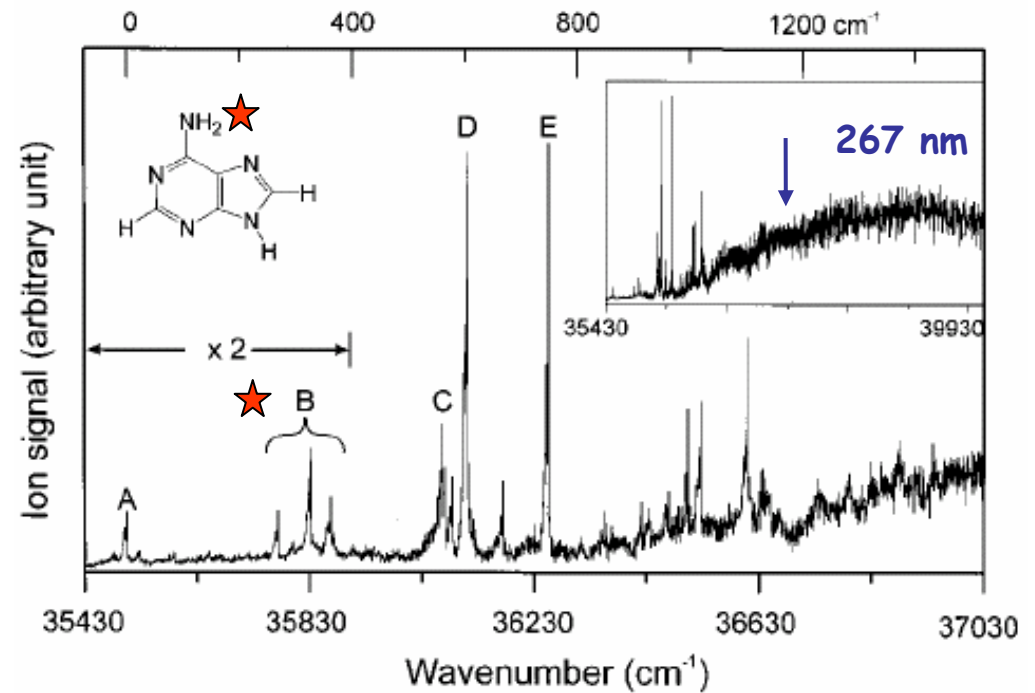


Le fit est excellent, la signification physique est nulle !

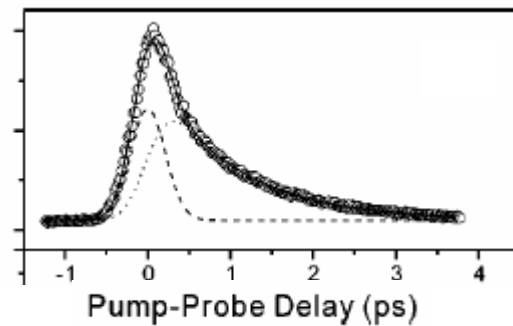
Adenine : R2PI

S.K. Kim et al. JCP **113**, 22 (2000)

- ✓ progression vibrationnelle
- ✓ intensité bandes différente
- ✓ continuum d'absorption



267 nm : 1ps

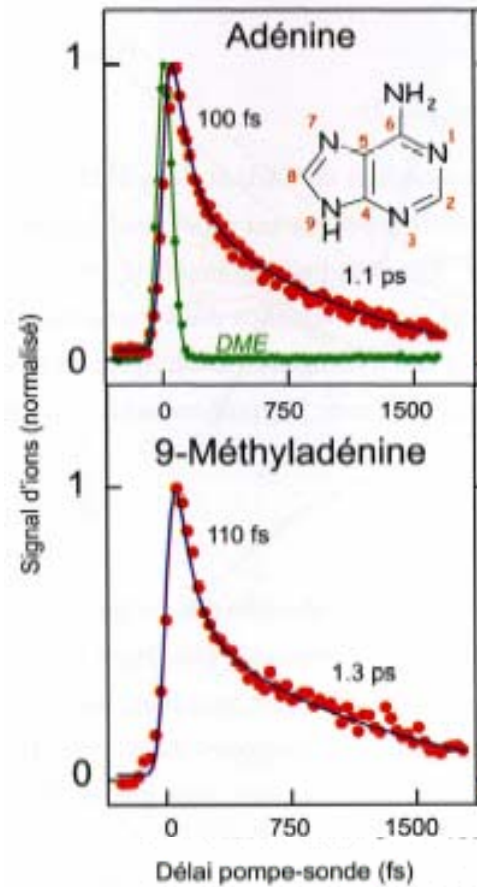
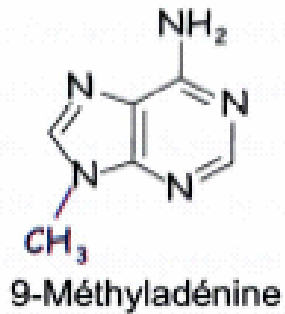


S.K. Kim et al. JCP **118**, 11336 (2003)

Photoionisation Adénine et dérivés

Thèse C. Canuel (LFP Saclay)

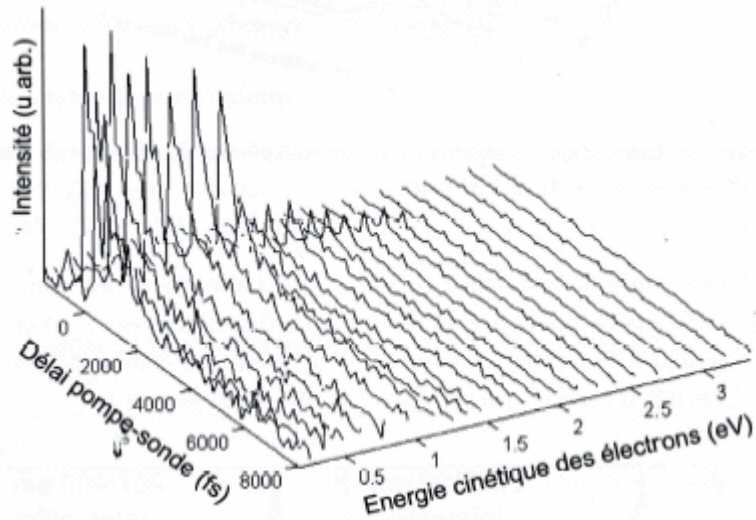
PCCP **8**, 3978 (2006) ; JCP **122**, 074316 (2005)



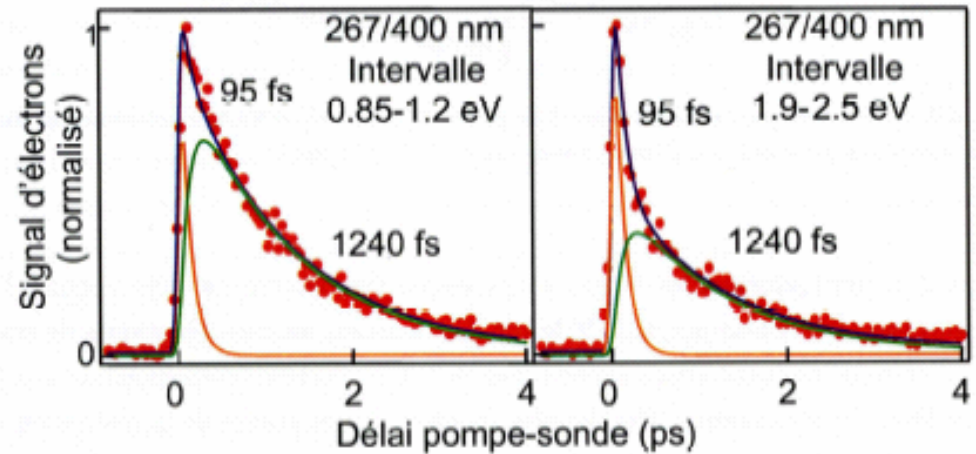
✓ 9-MeAde : bloque la tautomérisation 9H / 7H

Dynamique 9MeAde : Photoélectron

Evolution temporelle des photoe-
sélectionnés en énergie

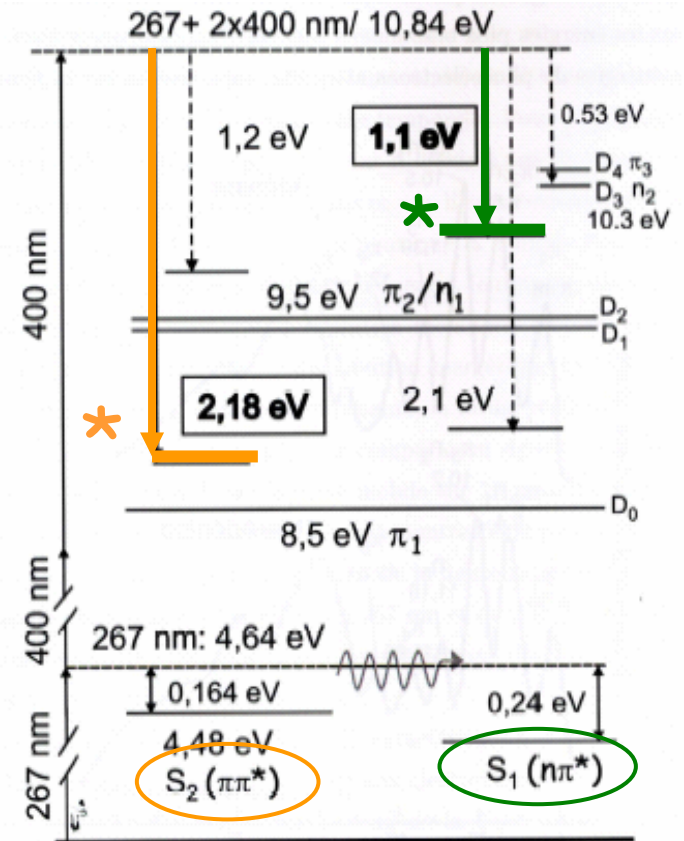
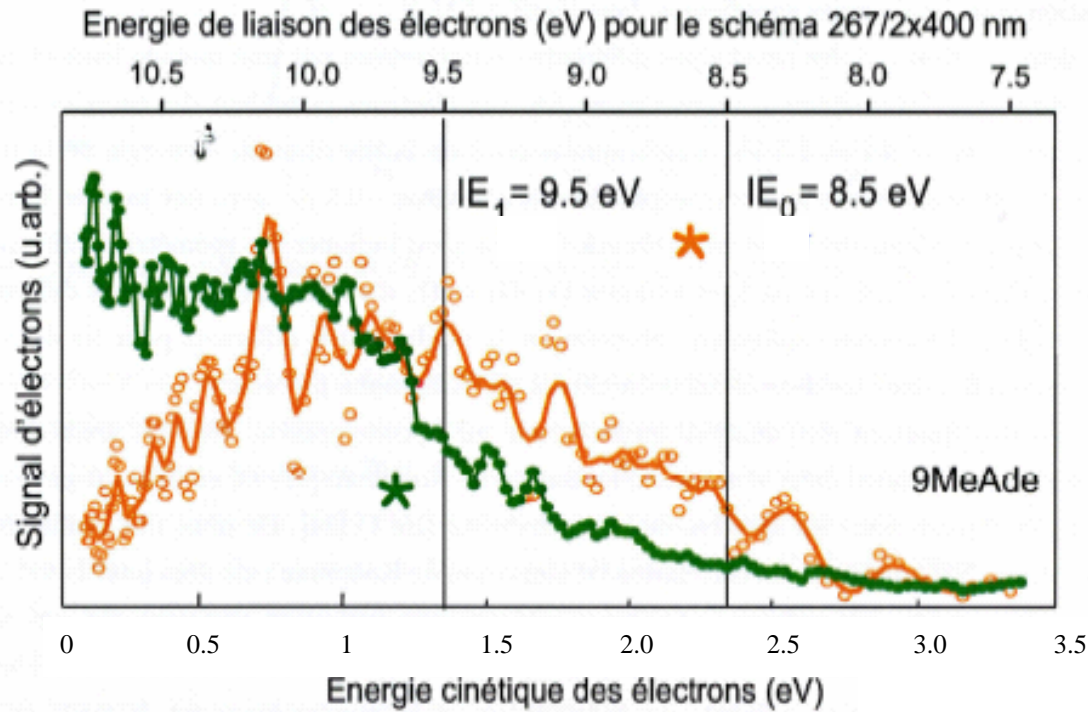


Profil temporel pour deux
intervalles énergétiques



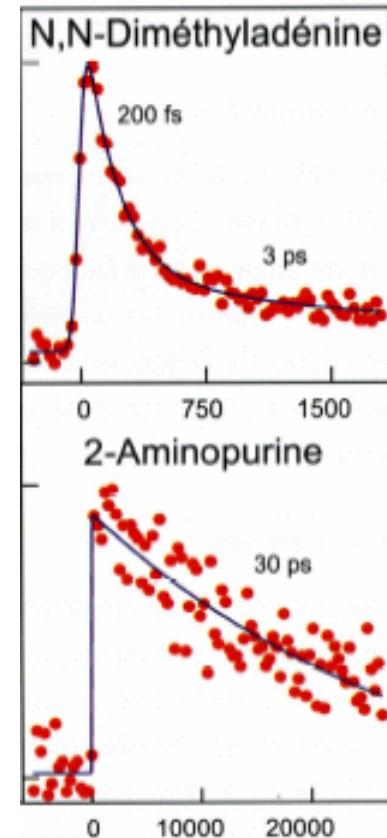
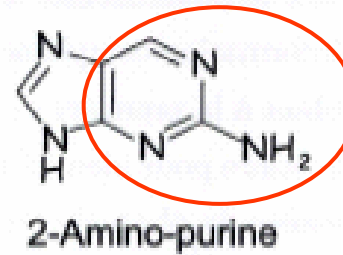
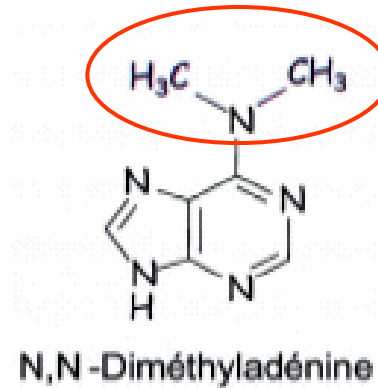
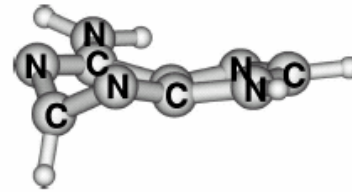
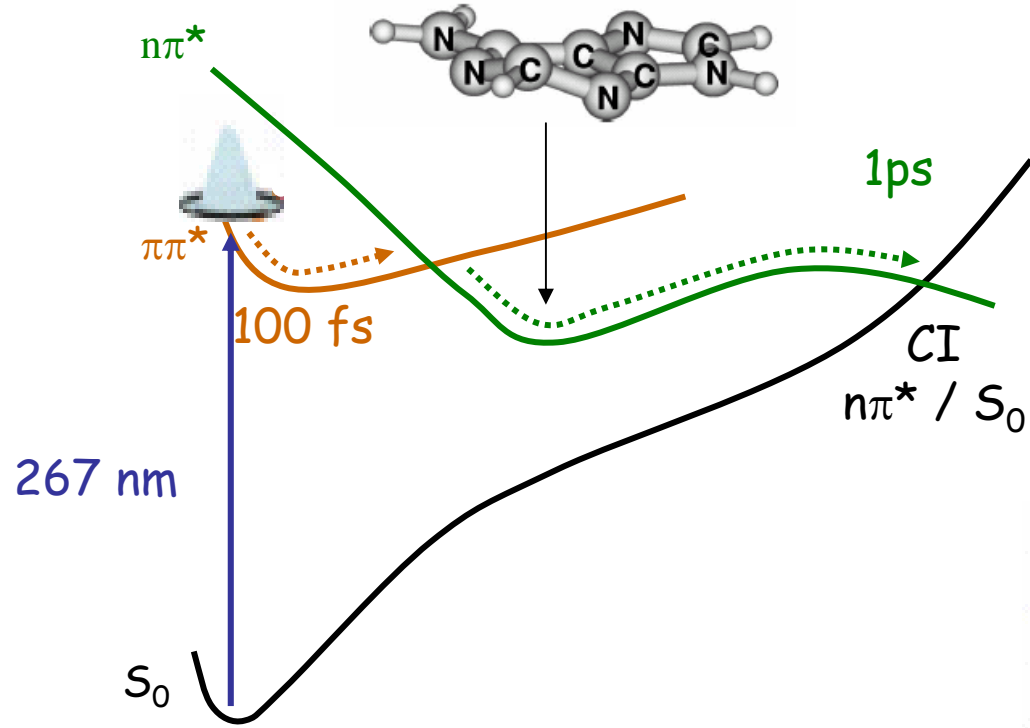
- 2 durées de vie : 100 fs et 1.2 ps
- Poids relatif différent suivant l'énergie des photoe-
- 2 états électroniques avec des propriétés d'ionisation différentes

Distributions énergétiques



- 2 états électroniques : $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$
- Photoélectrons spécifiques

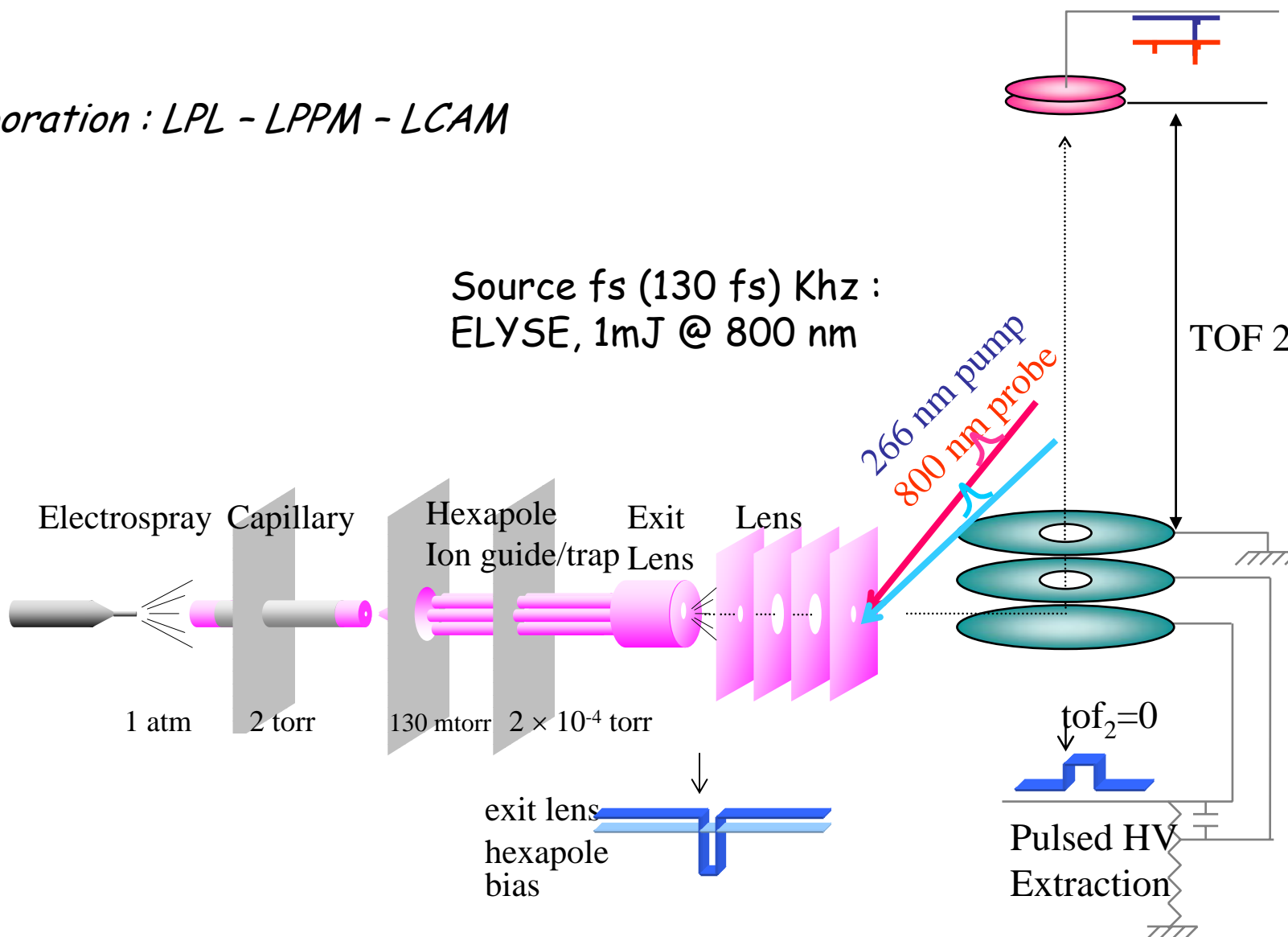
C. Marian JCP **122**, 104314 (2005)



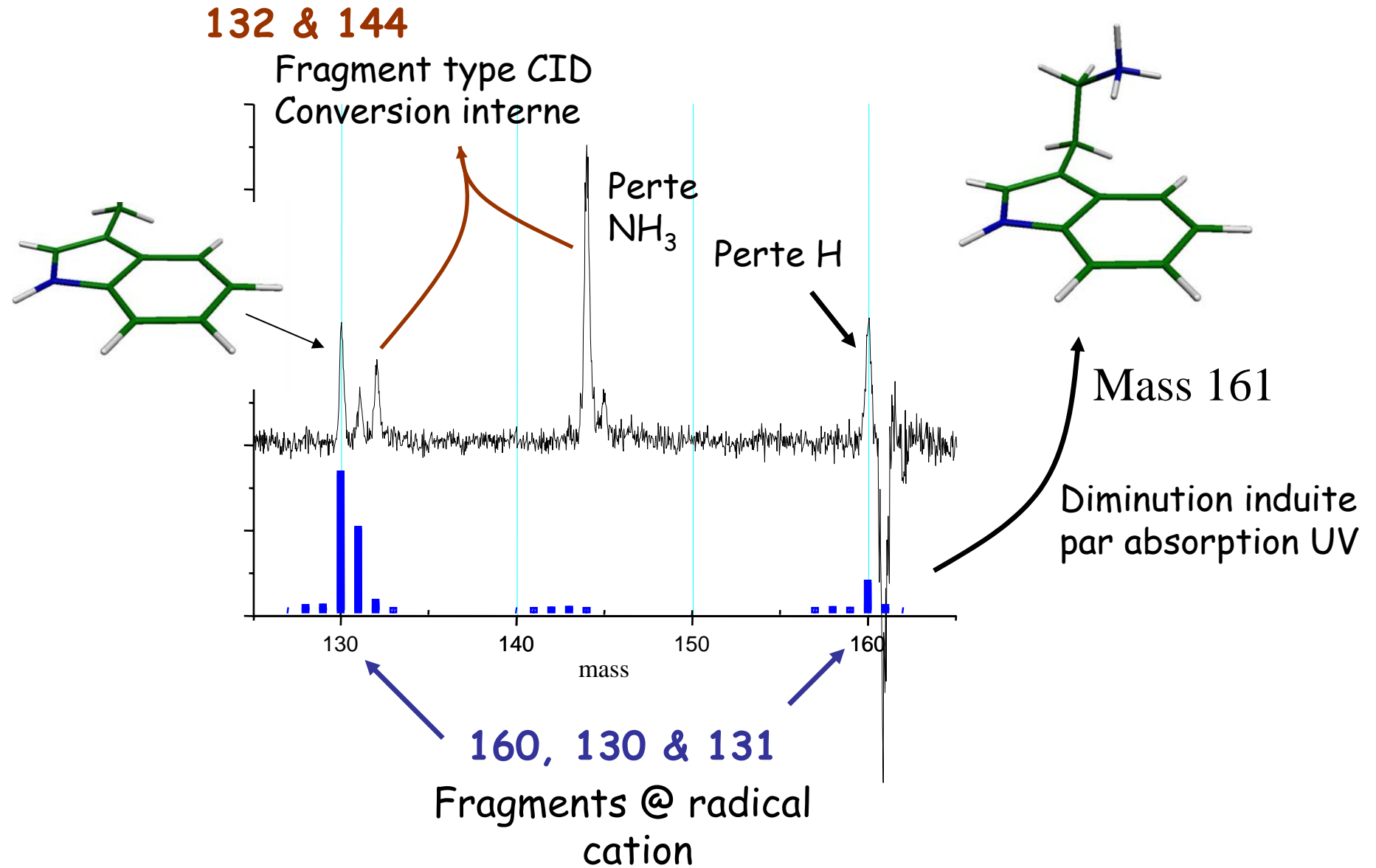
- Couplage $\pi\pi^*/n\pi^*$:
mode d'inversion NH_2 (N,N-DimethylAde)
- Conversion Interne :
déformation du cycle (2-amino-purine)

Acides Aminés Protonés : Photo fragmentation

Collaboration : LPL - LPPM - LCAM

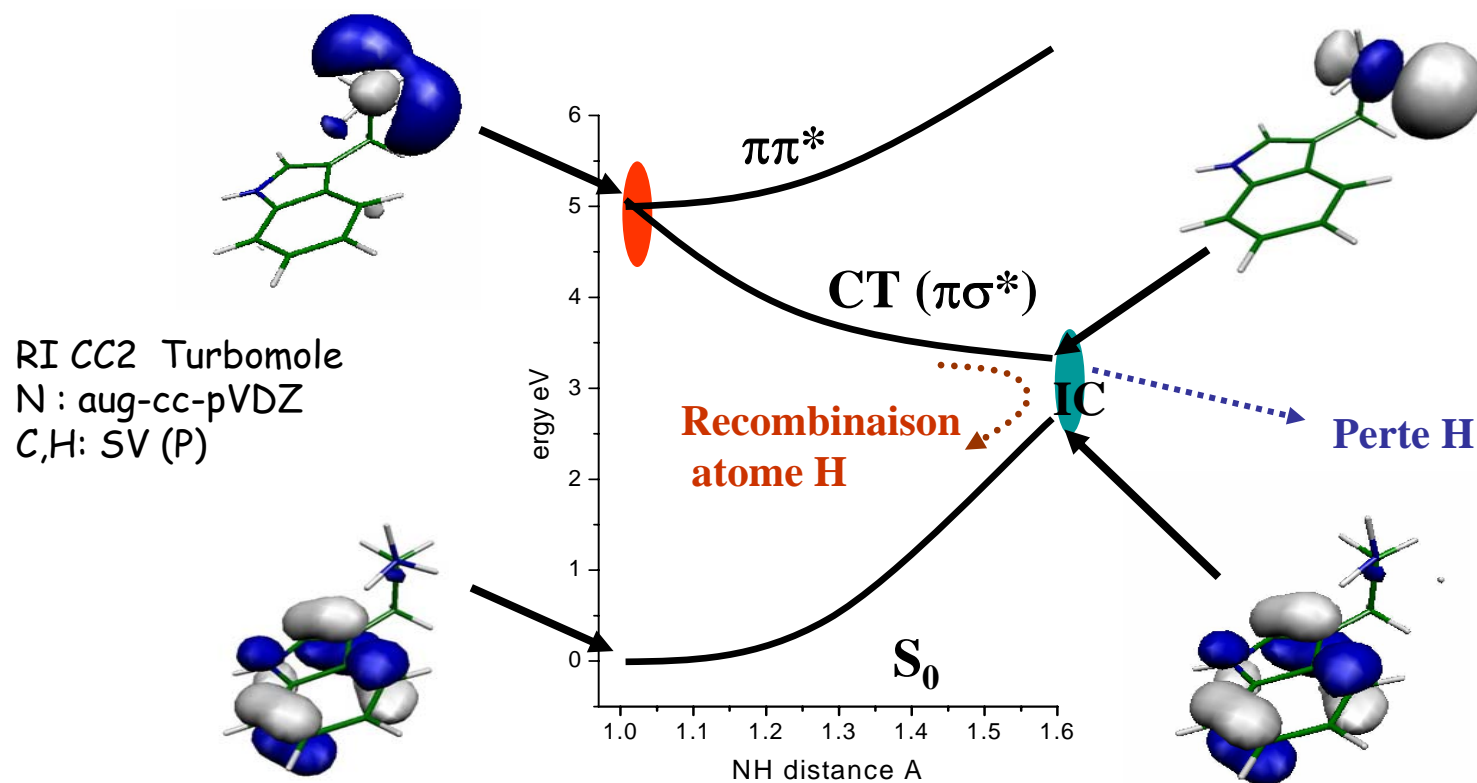


Photofragmentation de tryptamine protonée @ 266 nm



Processus non radiatif dans TrypH⁺

$\pi\sigma^*$ état dissociatif suivant la coordonnée NH du **groupement amino protoné**



Chem. Phys. **324**, 398 (2006)

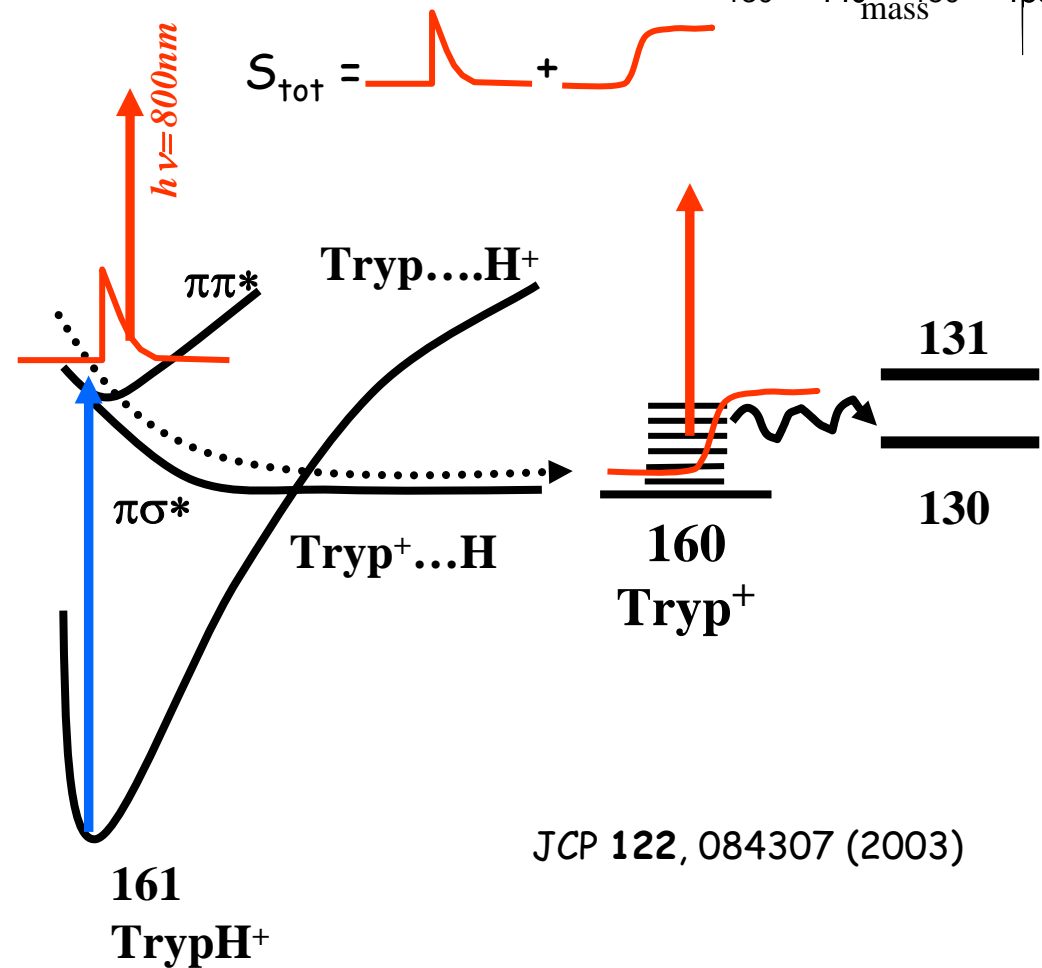
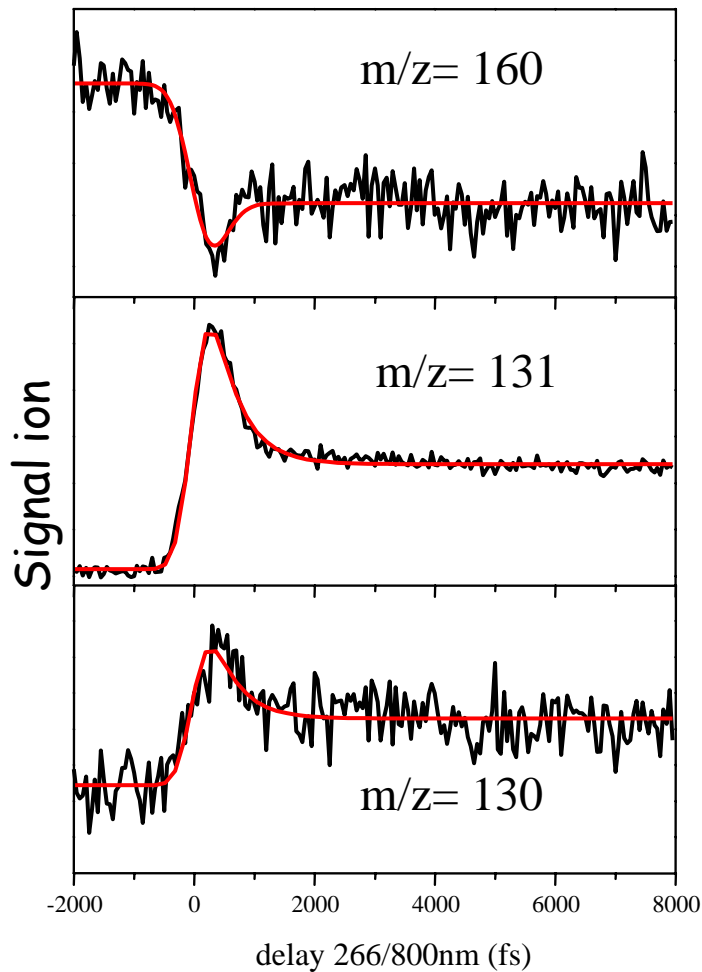
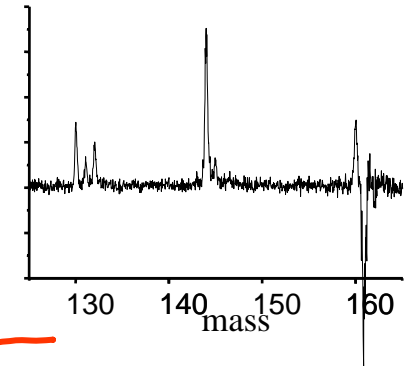
● couplage $\pi\pi^*$ / $\pi\sigma^*$: durée de vie $\pi\pi^*$

● croisement $\pi\sigma^*$ / S_0 : rapport de branchement perte H/ conversion interne
50%-50% d'après le spectre de masse

durée de vie $\pi\pi^*$? : expérience fs pompe/sonde

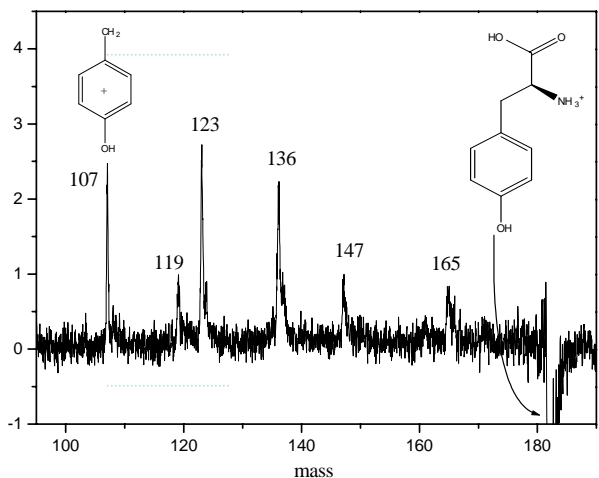
chaque fragment est analysé en fonction du délai pompe/sonde

Fragments perte H :
 $\tau = 250$ fs et plateau

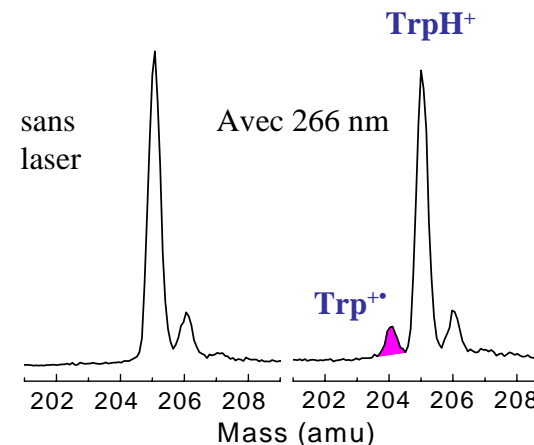
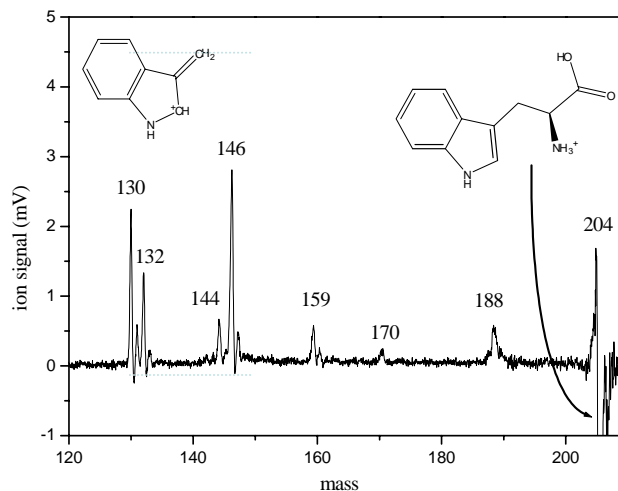


Fragmentation induite par laser des acides aminés aromatiques

TyrH⁺



TrpH⁺

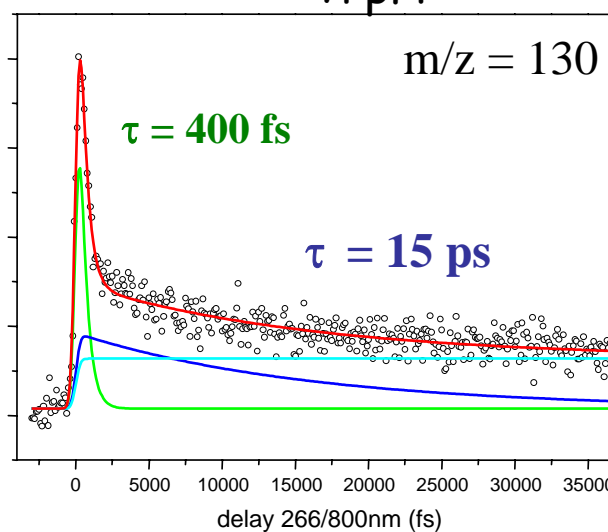
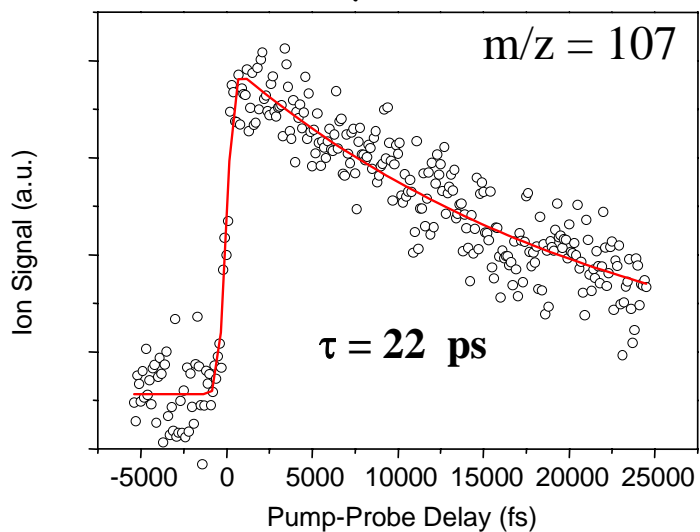


Fragmentation spécifique / CID : Pour TrpH⁺ : évidence directe de la perte H

TyrH⁺

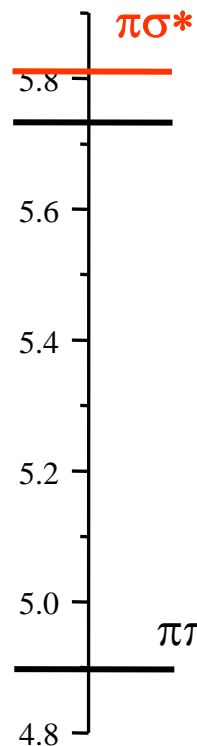
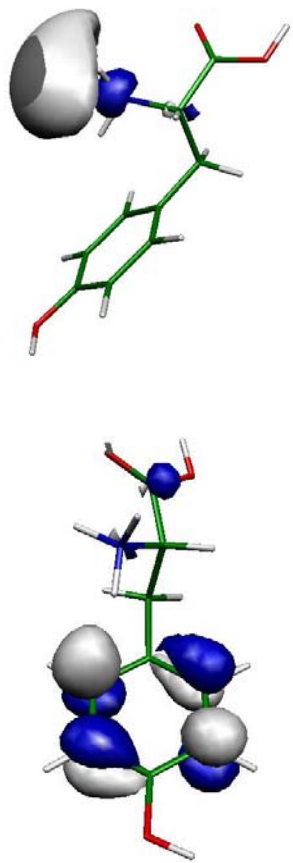
Durée de vie:

TrpH⁺



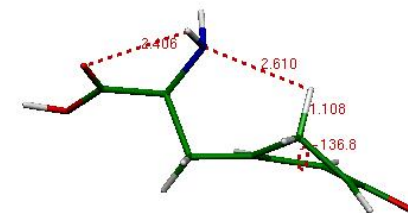
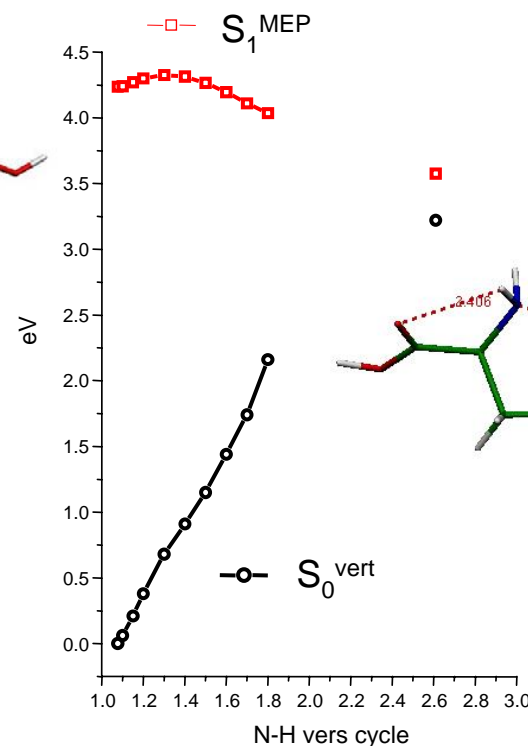
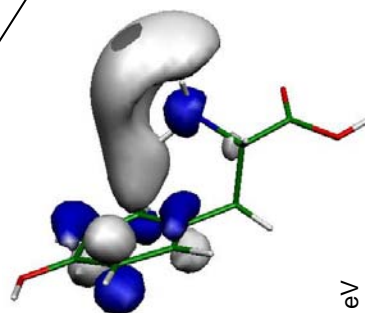
PCCP 7 394 (2005)

Etats excités de TyrosineH⁺

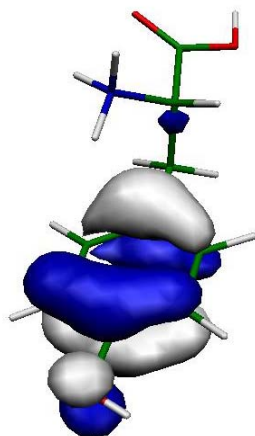


$\Delta E \pi\pi^*/\pi\sigma^* = .9 \text{ eV}$
pas d'excitation directe du $\pi\sigma^*$

Optimisation S_1 : perturbation du $\pi\pi^*$



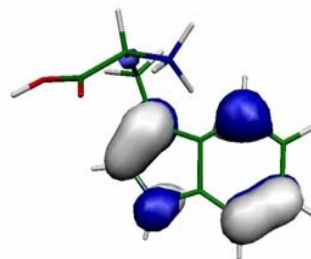
RI CC2 (opt S_0)
N, O : aug-cc-pVDZ
C, H : SV(P)



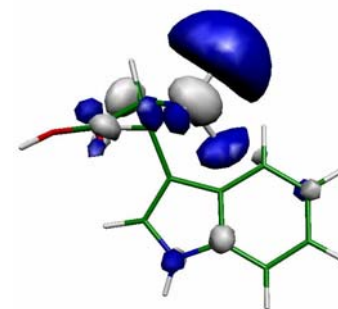
Transfert de proton vers cycle dans S_1
Transfert de proton vers NH_3 dans S_0
→ Voie rapide pour conversion interne

Conclusion pour les acides aminés aromatiques protonés

1. UV excite $\pi\pi^*$



2. Couplage avec $\pi\sigma^*$:
Injection d'un électron dans la chaîne peptidique
R-NH₃ hypervalent dissociatif



3. Compétition entre plusieurs voies de désexcitation :

➤ **perte H, transfert H** : dynamique sur l'état $\pi\sigma^*$ (radical)
 $\tau \approx 250 - 500$ fs

➤ **transfert H⁺ vers le cycle aromatique** : dynamique sur l'état $\pi\pi^*$ (IC)
 $\tau \approx 10 - 20$ ps

Conclusions

- Expériences pompe - sonde sont difficilement interprétables seules :
 - ✓ Spectroscopie ns résolue en énergie (états excités et ioniques)
 - ✓ Calculs de surface des états excités

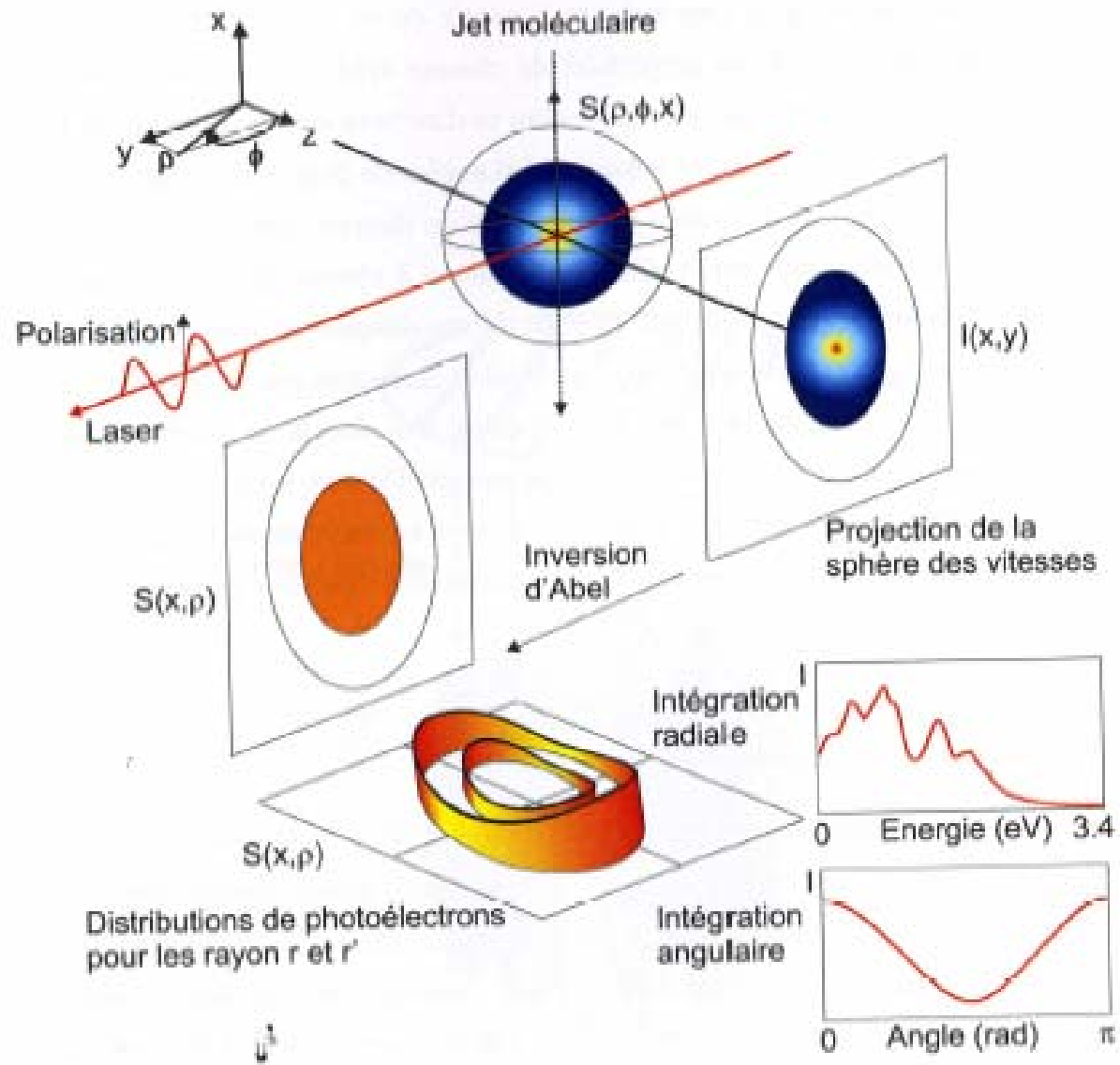
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels nécessitent l'analyse de plusieurs données :
 - ✓ Photoions - Photoélectrons (énergies et temps)
 - ✓ Fragmentation suivant toutes les voies dissociatives

Remerciements :

LFP : C. Canuel - M. Mons

LPPM : C. Jovet - C. Dedonder-Lardeux

LPL : J.P. Schermann - C. Desfrancois

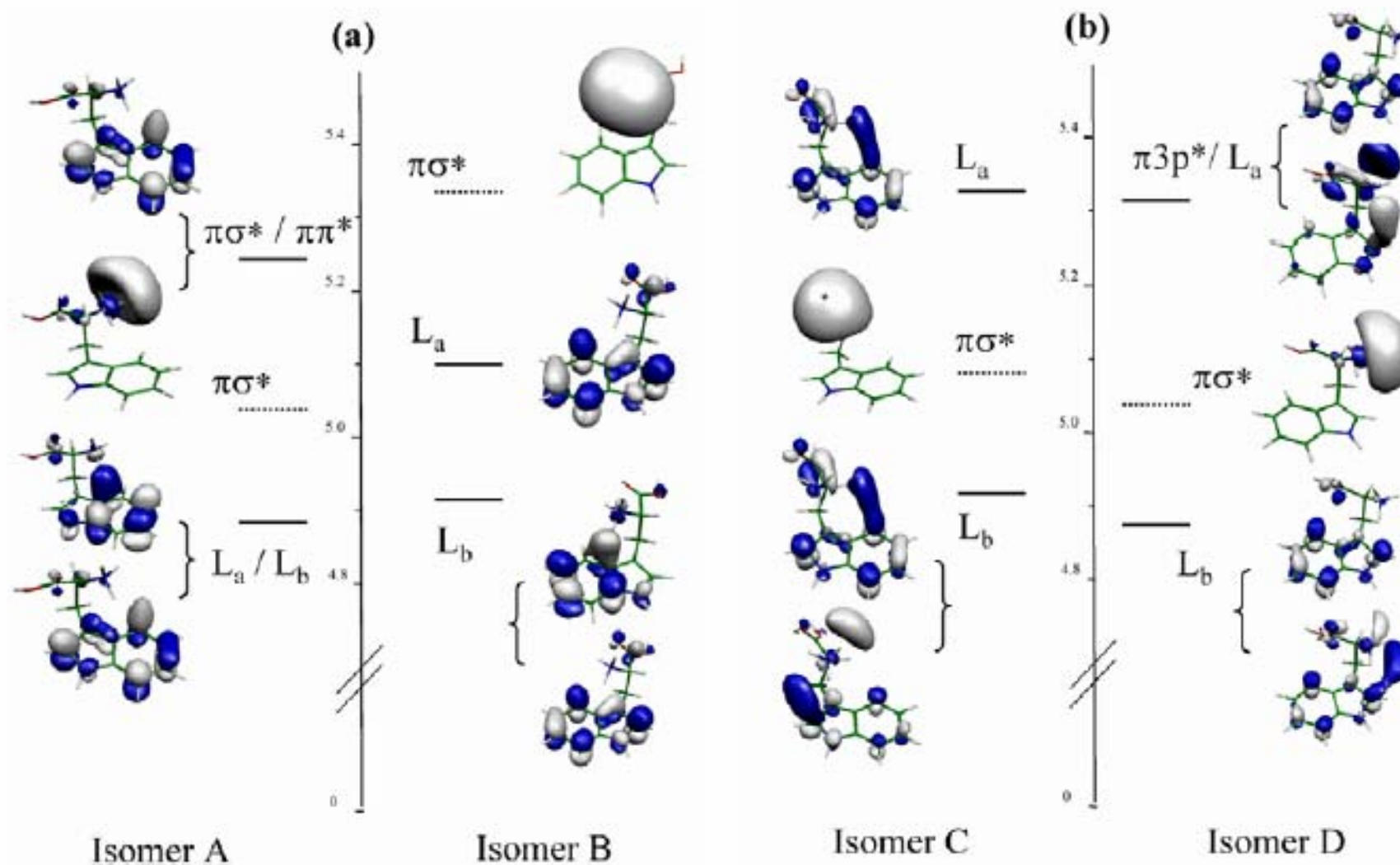


TrpH⁺ : Etats Excités

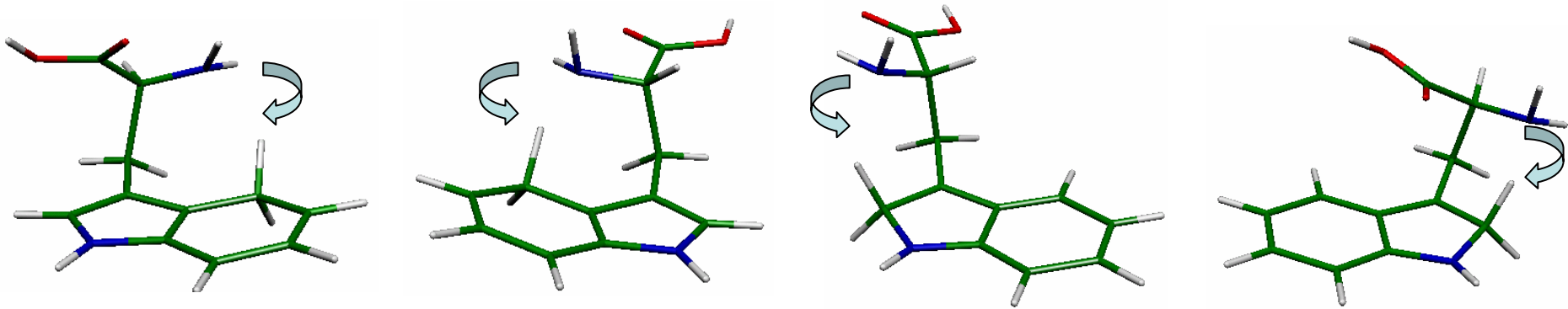
JACS 129, 6223 (2007)

Grande densité d'états excités en 0.3/0.4 eV

Deux types d'états: $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$

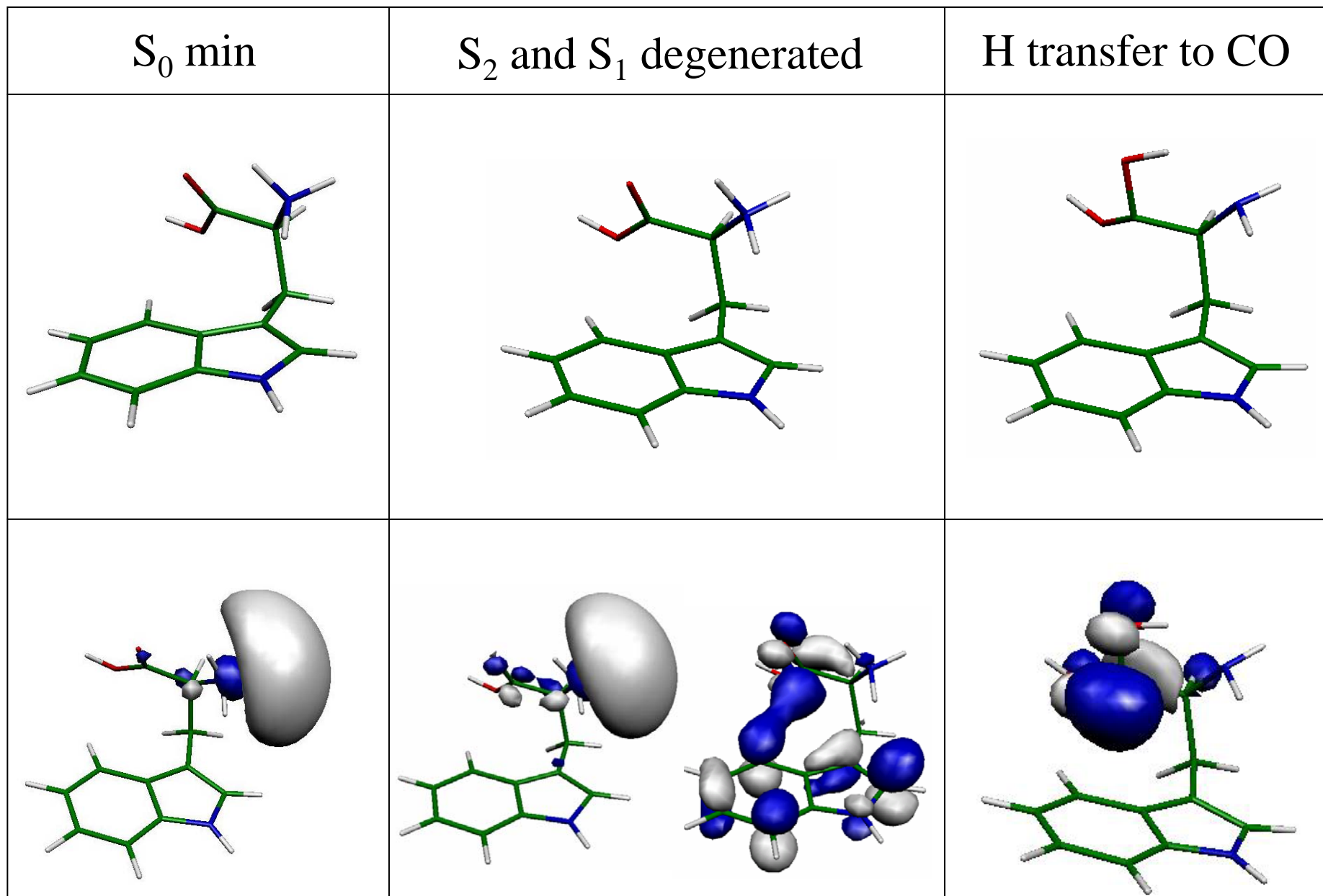


$S_1 \pi\pi^*$ state structure optimization



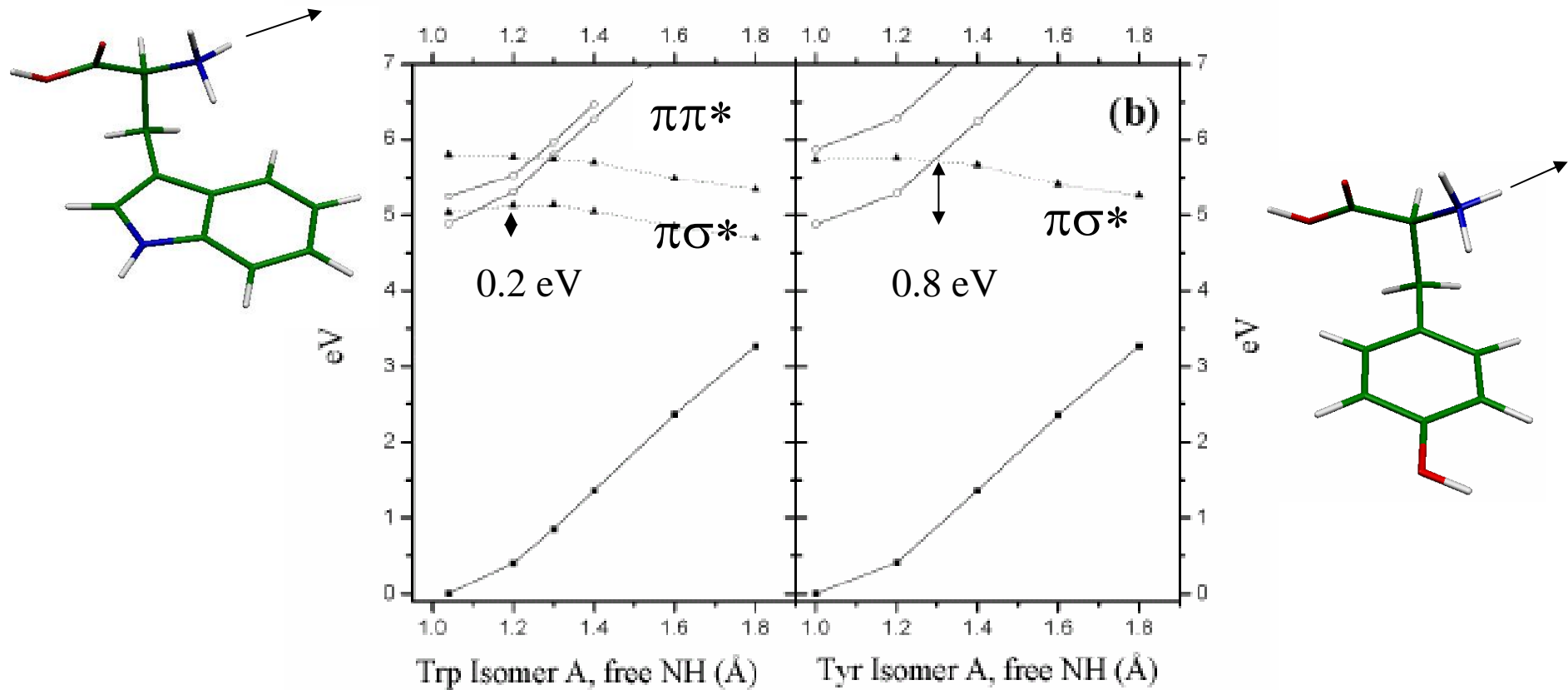
- Transfert de proton de NH_3^+ vers C cycle sans barrière dans S_1
- Optimisation dans S_0 de la forme transférée : retour du H^+ sur NH_2
Conversion Interne comme Tyrosine H^+

$S_2 \pi\sigma^*$ state structure optimization



Perte d'hydrogène :

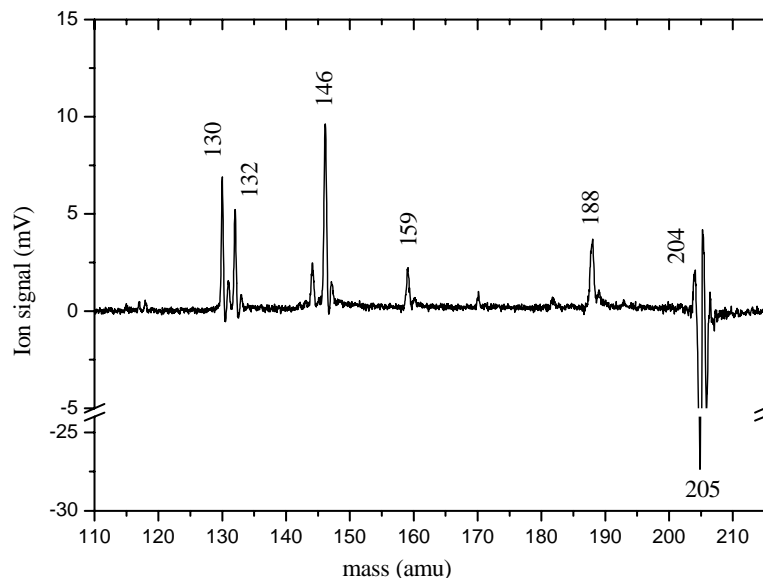
- Expérimental : oui
- Calculs : oui avec barrière (comme Tryptamine)



Contrôle de la réactivité par spectroscopie pompe/sonde

Quel effet du laser de sonde ?

- Fragmentation après conversion interne (CID) :
plus d'énergie = plus de fragmentation
augmente les fragments secondaires
diminue les fragments primaires
- Fragmentation directe à l'état excité :
le laser de sonde peut sélectionner une voie réactive

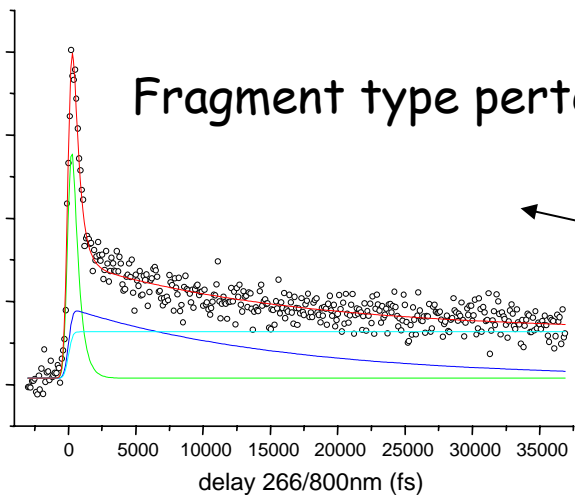


188: perte NH_3 : seuil 1eV

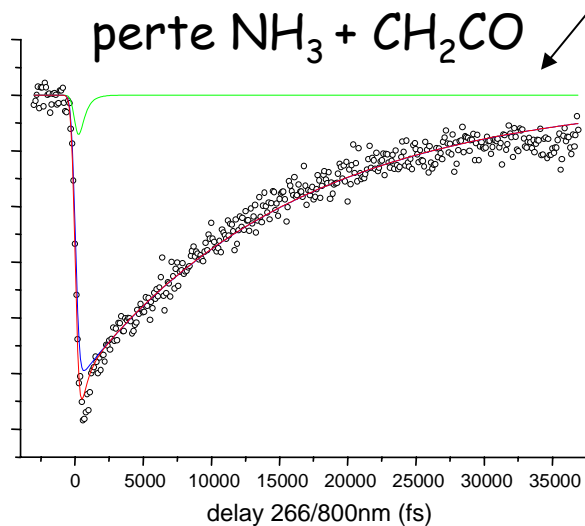
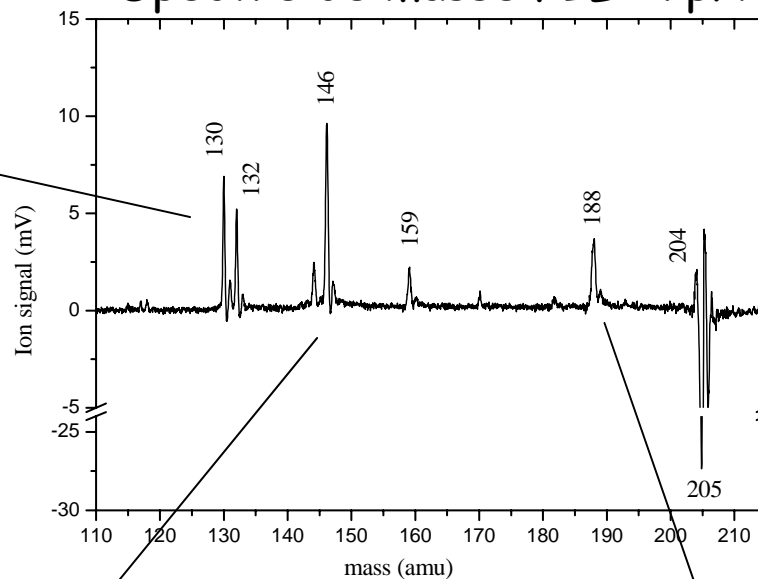
146 : produit du 188 ($188 - \text{CH}_2\text{CO}$)

Fragments issus de la conversion interne
après excitation UV:

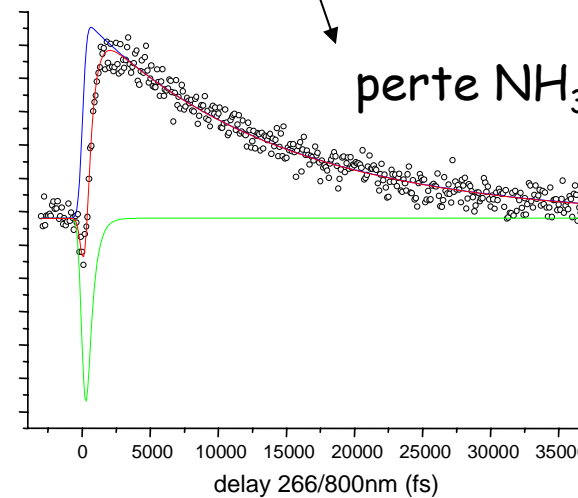
Effet du 800 nm: excès d'énergie
188 devrait ↘ et 146 devrait ↗



Spectre de masse FIL TrpH⁺ @ 266 nm



Fragments type CI

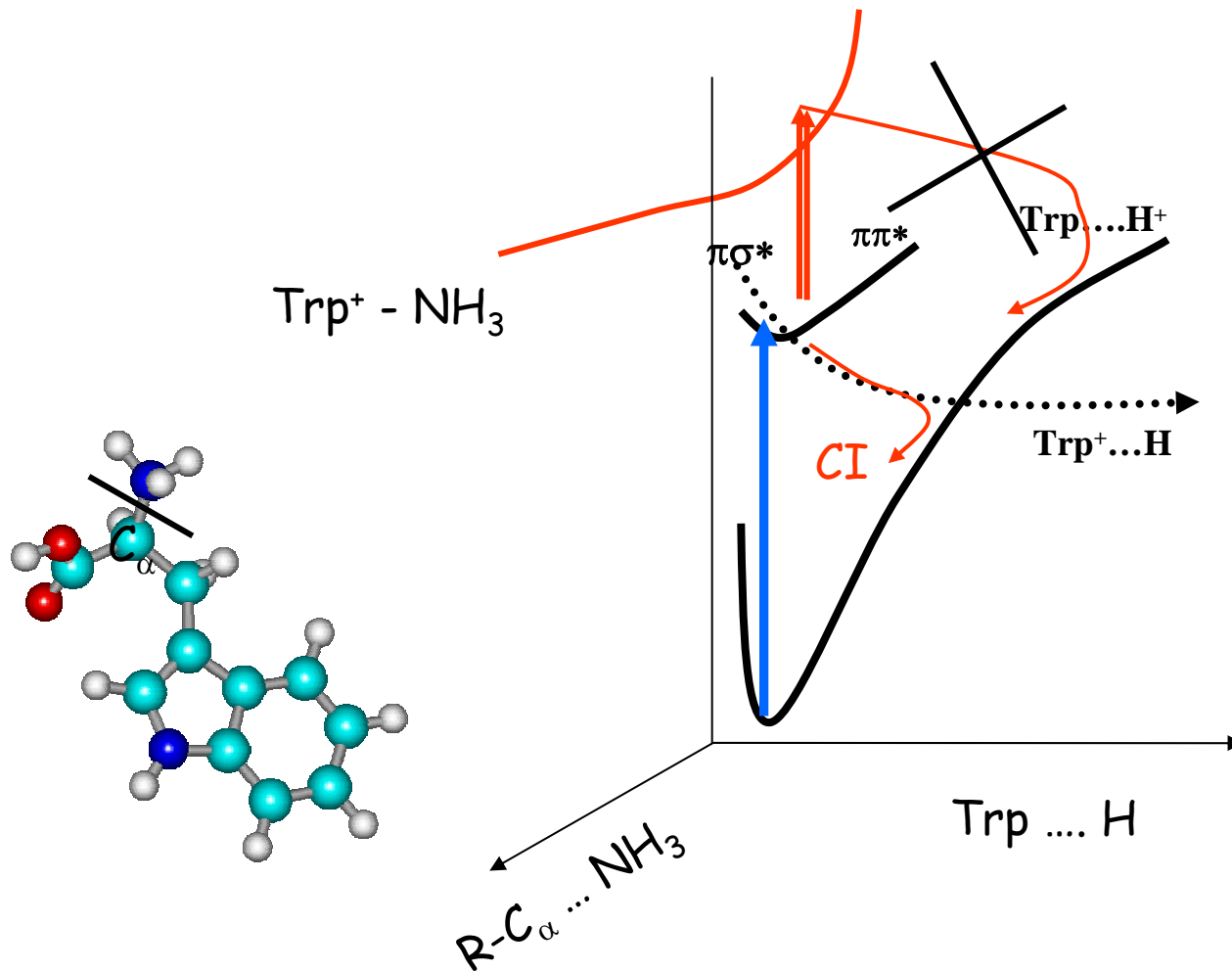


2 durées de vie @ 400 fs et 15 ps

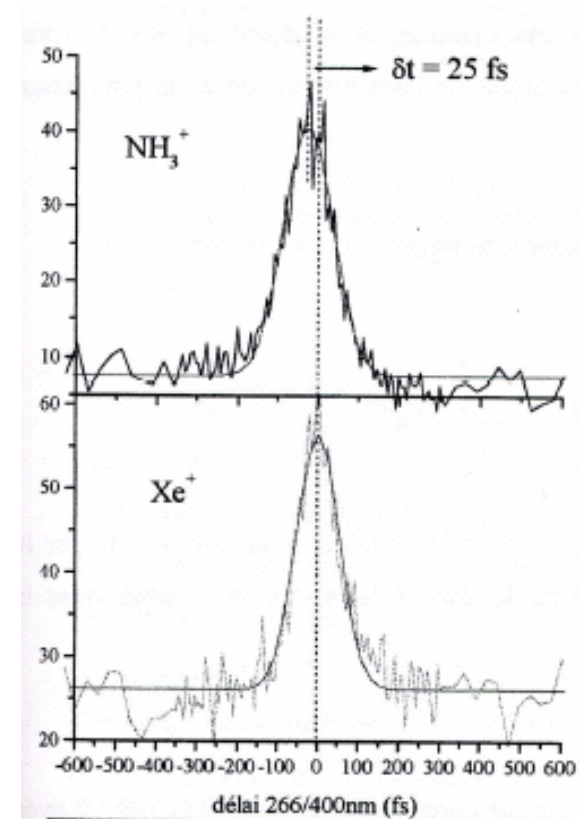
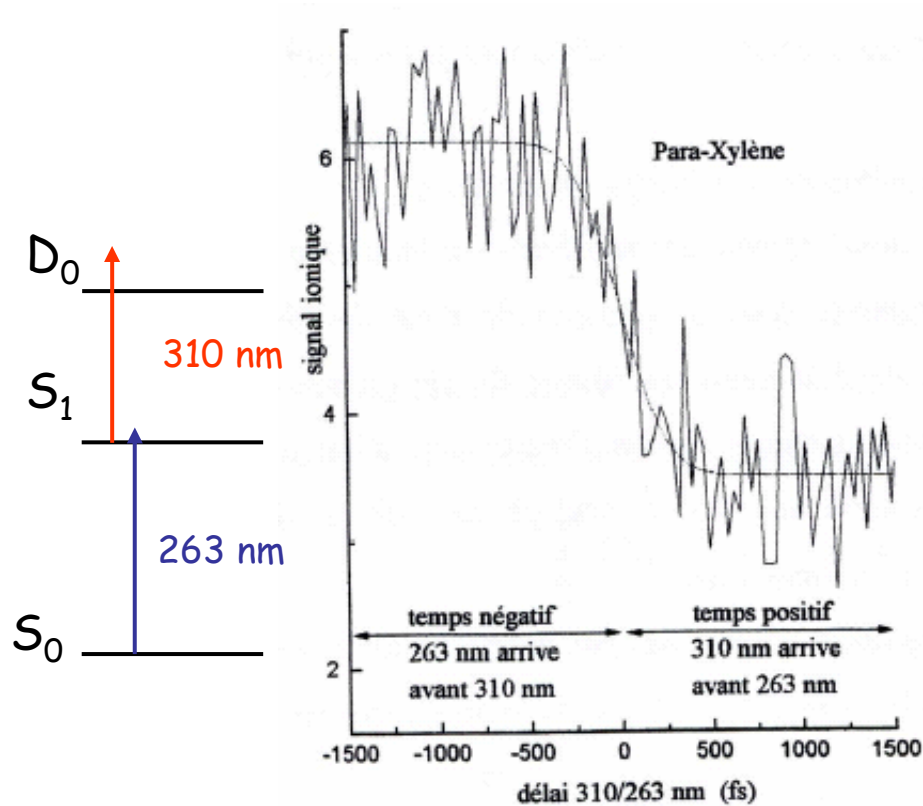
Pourquoi observe t'on une augmentation de signal sur la voie de plus basse énergie???

Approche statistique de la fragmentation après CI:
Plus l'énergie est grande → plus les fragments secondaires augmentent

L'inverse est observé: 800 nm excite un état électronique dissociatif
→ Rupture sélective de la liaison $C_{\alpha}N$
Moyen de « contrôler » la réactivité.



Mesure du temps « $t=0$ » *in situ*



➤ Ionisation résonante :

Passage par un état à longue durée de vie (ns) :

Signal « marche »

Temps de montée = largeur lasers

➤ Ionisation non résonante : Corrélation croisée des lasers

Xe : absorption multi photonique

NH_3 : état relais $\tau \approx 40$ fs

