



A. Le Padellec

# Irradiation de biomolécules:

Aspect expérimental 2<sup>ème</sup> partie

## **Interactions électrons – biomolécules**

Préambule: radiation ionisante  $\Rightarrow$  génération d'électrons secondaires  $\Rightarrow$   
problème du transport d'électrons dans la matière biologique

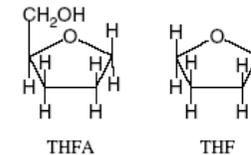
## **A/ Processus de diffusion d'électrons**

## A1/ section efficace absolue et totale (TCS)

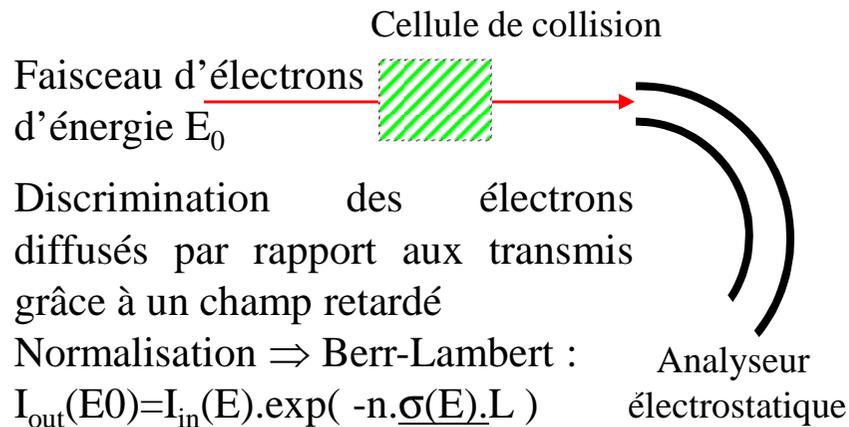
# Mesures de sections efficaces totales pour des collisions d'électrons sur l'alcool $\alpha$ -tétrahydrofurfurylique (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: THFA) P Mozejko et al Chemical Physics Letters 429 (2006) 378

Letters 429 (2006) 378

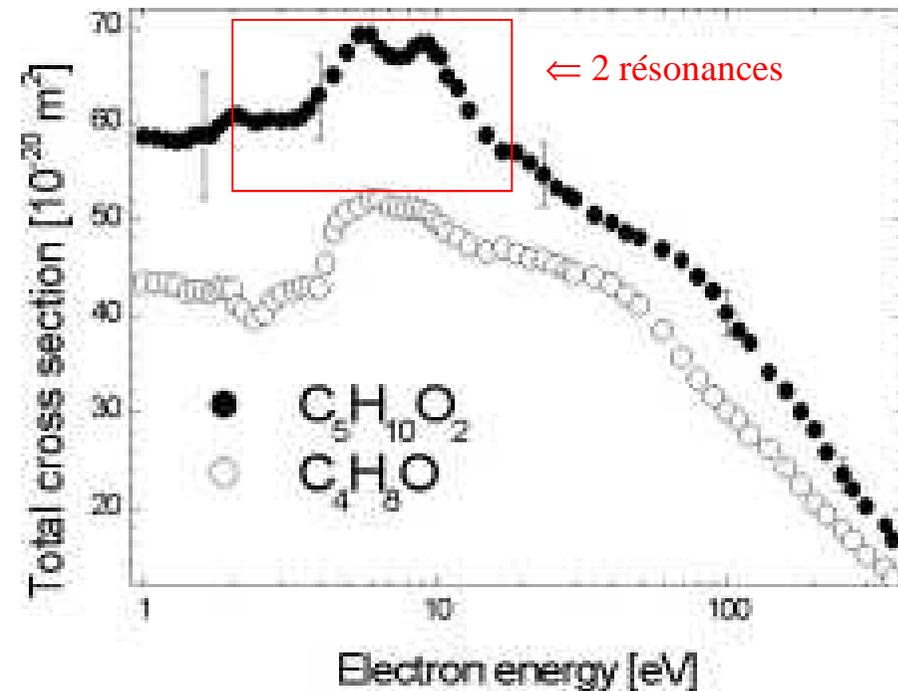
Note: la tétrahydrofuran est une molécule proche de l'ADN desoxyribose



Technique de transmission linéaire



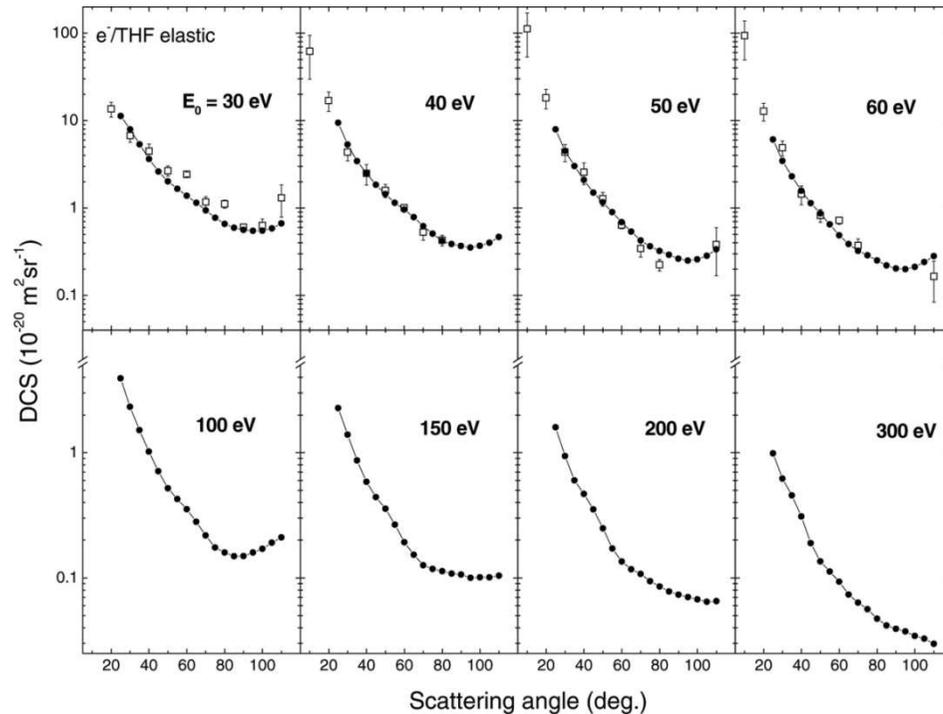
Valeur relativement élevée de la TCS !



## A2/ angles de diffusion, sections efficaces différentielles DCS, transport des électrons ..

# Diffusion élastique d'électrons sur la molécule de tétrahydrofurane THF

Milosavljevic, et al, Eur. Phys. J. D 35 (2005) 411

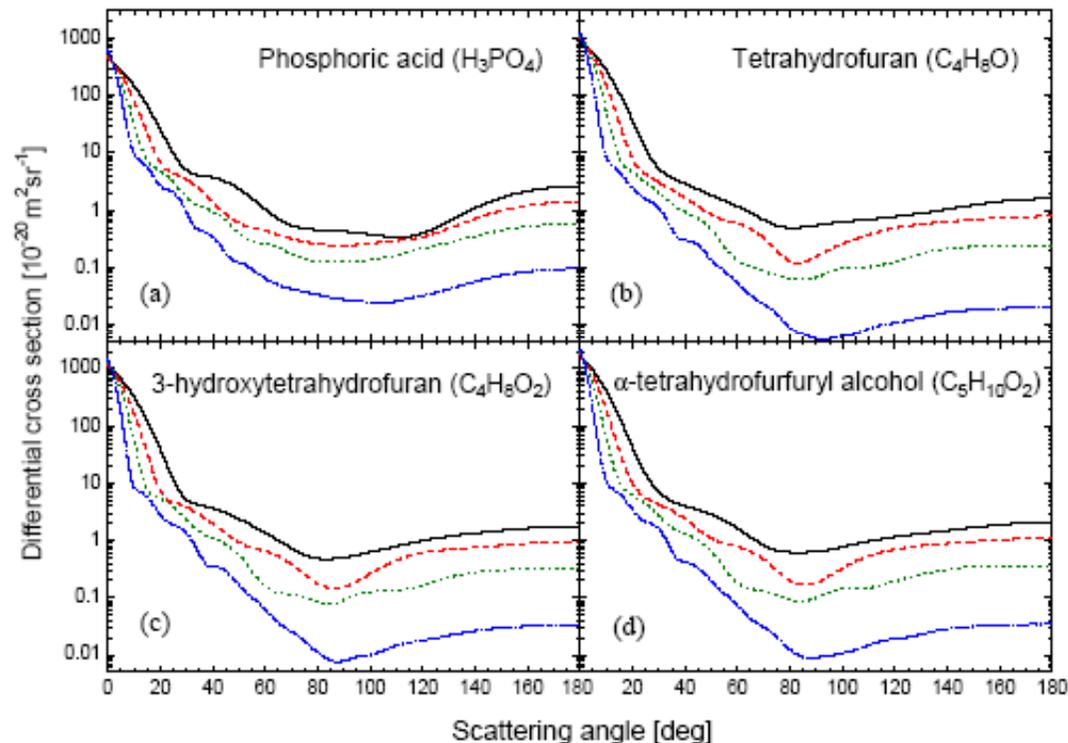


Dépendance angulaire des DCS absolues pour la diffusion élastique d'électrons sur la molécule THF pour différentes énergies incidentes (□) résultats obtenus à Liège, (•) résultats obtenus à Belgrade

- ⇒ Technique en faisceaux croisés
- ⇒ Energies incidentes entre 20 et 300 eV, et angles de diffusion de 10 à 110°
- ⇒ Calibration des DCS via une mesure intermédiaire sur l'azote
- ⇒ Influence de l'excitation inélastique sur la forme des DCS élastiques discutée.

... d'autres cibles pour des calculs selon un modèle à atomes indépendants...

## Sections efficaces pour la diffusion d'électrons sur des composants sélectionnés de l'ADN et l'ARN Mozeiko and Sanche Rad.Phys.Chem 73 (2005) 77



Section efficace différentielle pour la diffusion élastique d'électrons avec les cibles étudiées: (—) 50 eV, (---) 100 eV, (...) 200 eV et (-.-) 500 eV.

⇒ Sections efficaces différentielles et intégrales

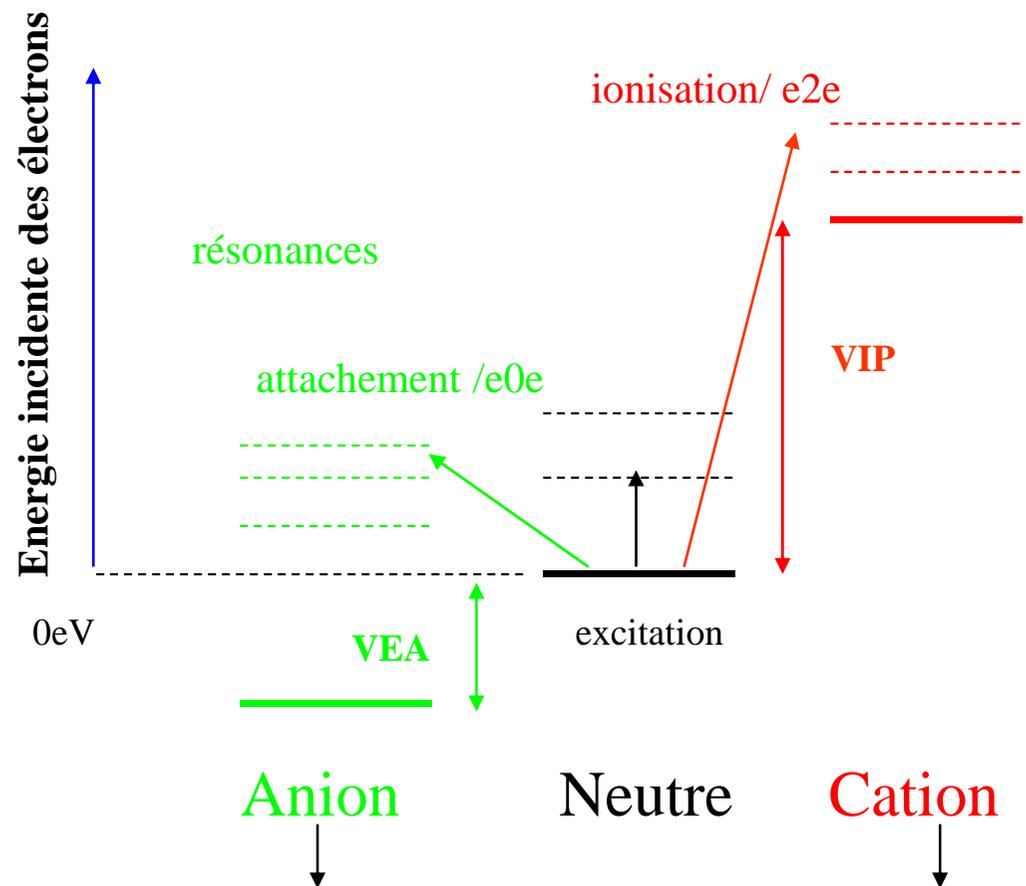
⇒ Collisions élastique entre électrons et analogues de molécules du squelette des ADN et ARN : tétrahydrofuranne, alcool 3-hydroxytétrahydrofurane, tétrahydrofurfurylique- et acide phosphorique dans la gamme d'énergie 50 - 2000 eV

⇒ Modèle à atomes indépendants avec potentiel statique pour la polarisation + formalisme de Bethe

⇒ Autres calculs: sections efficaces d'ionisation par impact électronique du seuil à 4000 eV.

## **B/ Processus d'excitation et de fragmentation**

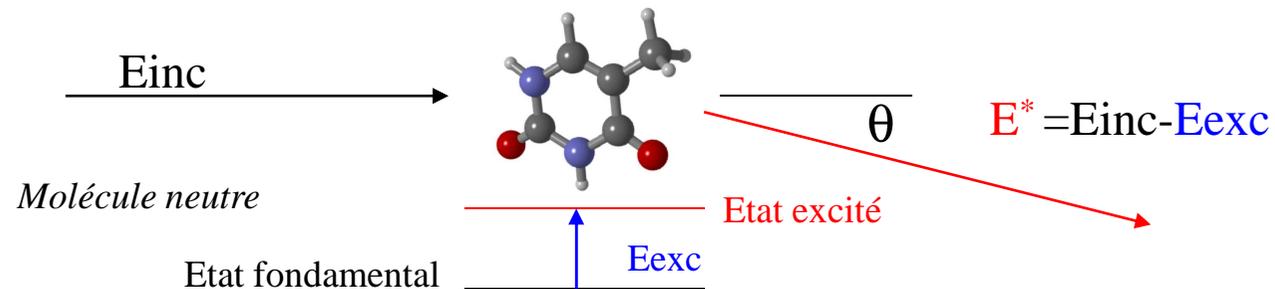
L'action des électrons sur des neutres dépend de leur énergie incidente...



Etude préliminaire des molécules chargées par spectrométrie de masse

## B1/ excitation électronique et vibrationnelle

### Spectrométrie par perte d'énergie de l'électron 'Electron Energy Loss Spectrometry'



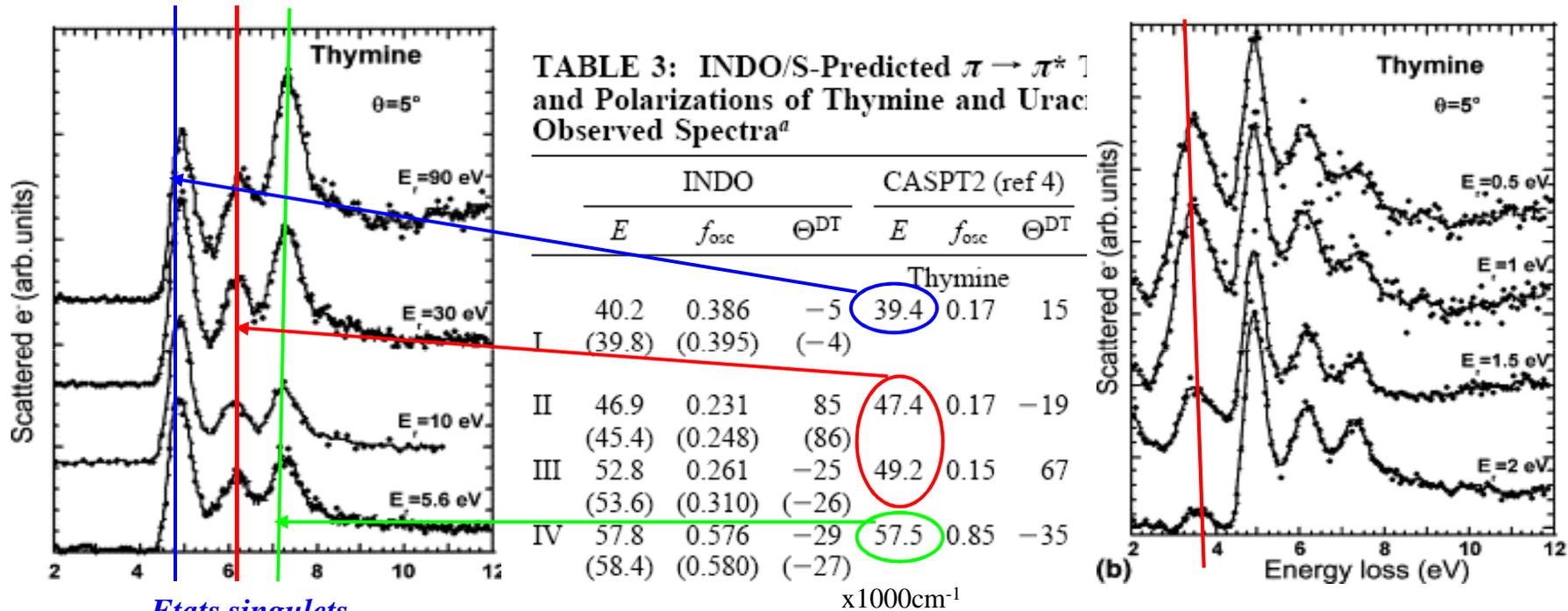
**$E_{inc} \gg E_{exc}$** : pas d'échange d'électron: transition dipolaire permise ie **états singulets**  $\equiv$  absorption VUV

**$E_{inc} \approx E_{exc}$** : possibilité d'échange d'électron: possibilité de peupler des **états triplets**

# Excitation électronique et vibrationnelle par impact électronique dans la thymine et 5-bromouracil en phase gazeuse

Abouaf et al, Chem.Phys.Lett 381(2003) 486

...électronique ...



Etats singulets

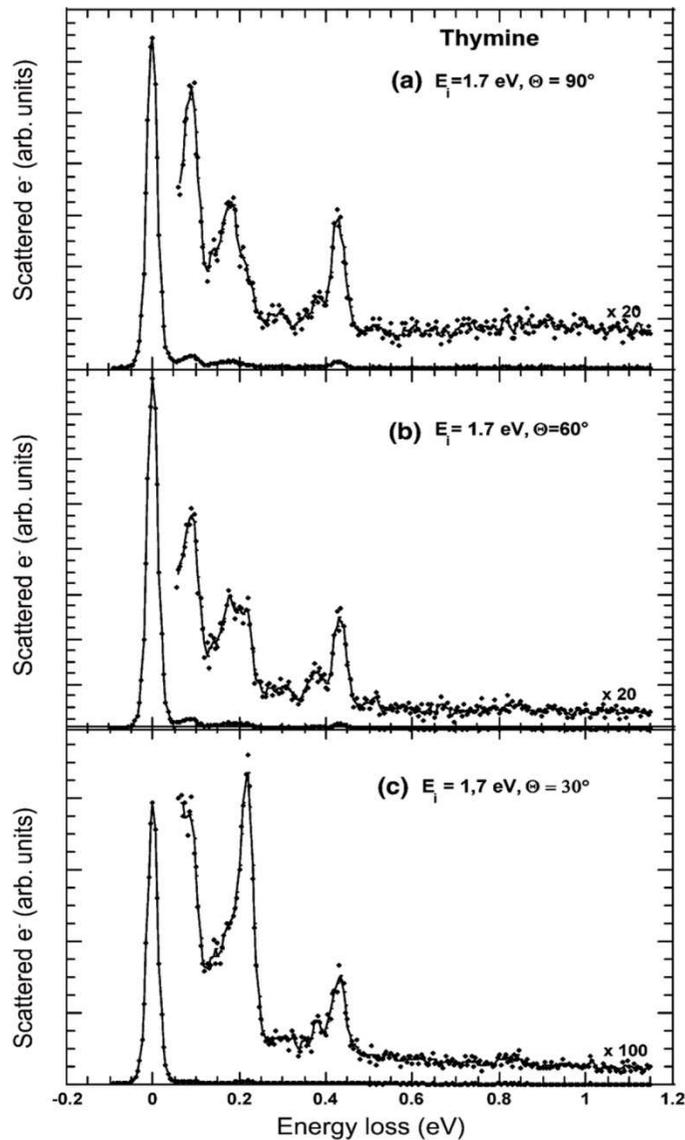
Broo et al, J.Phys.Chem A 101 (1997),3589

...+états triplets à 3,6 eV

Excitation électronique de la thymine. Spectres EEL enregistrés à l'angle de diffusion  $\theta = 5^\circ$ . Gamme d'énergie étudiée 0-100 eV

⇒ La technique permet de localiser précisément les états électroniques singulets de plus basse énergie. Ils sont décalés vers le bleu d'environ 0,3 eV par rapport aux résultats d'absorption UV-Visible (voir plus loin).

⇒ Etats triplets pas observés dans les collisions électroniques de haute énergie en couches minces ou en absorption UV-Visible.



...vibrationnelle ...

Deux régions avec résonances pour l'excitation vibrationnelle: 1 - 2 et 4 - 5 eV.

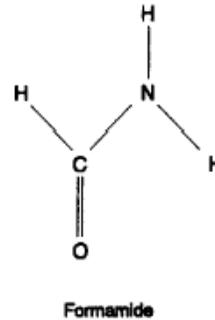
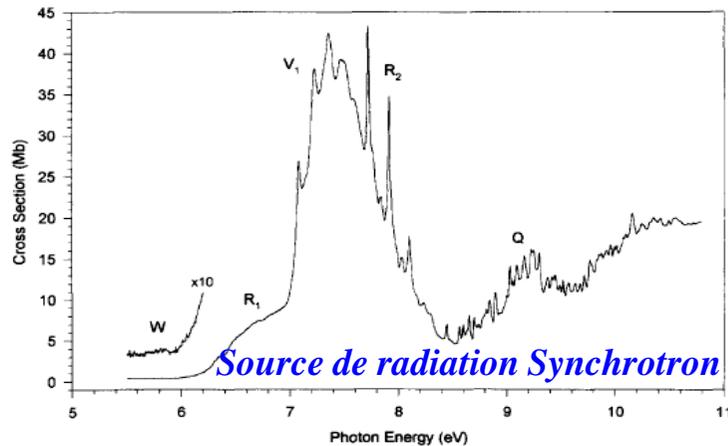
⇒ Autour de 1 - 2 eV: excitation des modes d'étirement de C=C, de C-O du carbonyle et de NH.

⇒ A 5 eV, les modes d'étirement NH dominant

Excitation vibrationnelle de la thymine dans la deuxième région de résonance (4 – 5 eV). Spectres de perte d'énergie enregistrés à l'énergie incidente  $E_i = 1,7$  eV à des angles de diffusion de  $90^\circ$  (a),  $60^\circ$  (b) et  $30^\circ$  (c). Trois régions de vibration sont observées autour de 0,1, 0,2 et 0,4 eV.

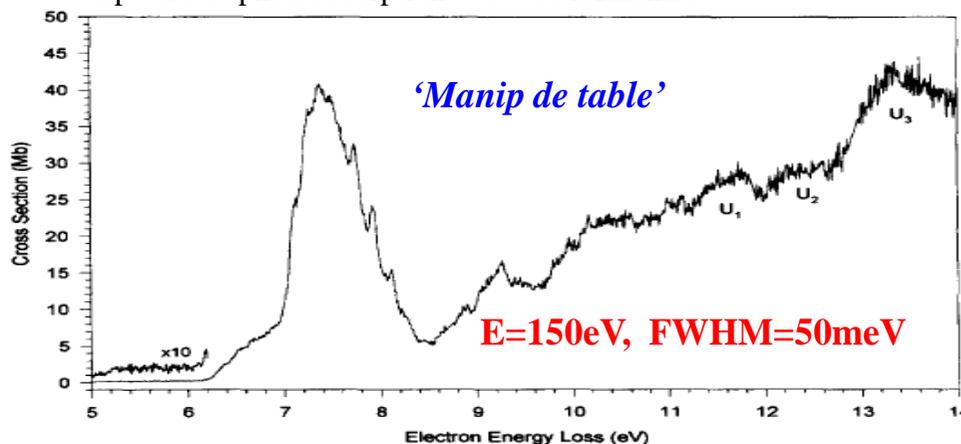
# Absorption optique VUV et spectrométrie par perte d'énergie de l'électron du formamide

Gingell et al Chem.Phys. 220 (1997) 191



- $V_1$ : structure vibrationnelle due à la transition  $^1\pi-\pi^*$ .
- Q ( $\sim 9,2$  eV): résulte de la superposition de transitions vers plusieurs états de Rydberg !?
- Trois nouvelles structures marquées  $U_1$  ( $\sim 11,7$  eV),  $U_2$  ( $\sim 12,4$  eV) et  $U_3$  ( $\sim 13,4$  eV) dues à  $^1\pi_1-\pi_3^*$  et à des états de Rydberg liés aux potentiels d'ionisation IP3 (14,18 eV) et IP4 (14,75 eV).

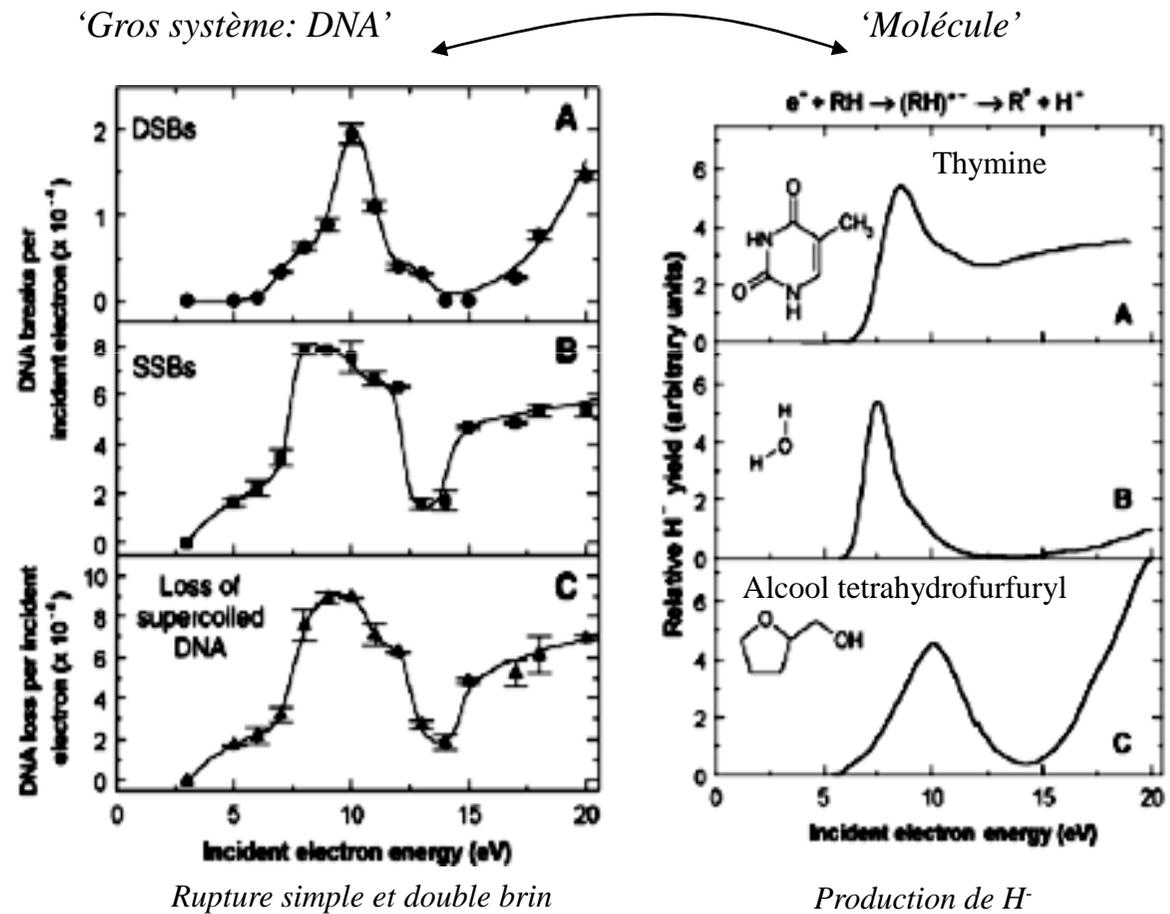
Spectre de photoabsorption VUV du formamide



Spectre EEL du formamide, haute résolution, grande énergie incidente et faible angle de diffusion. Des nouveaux États:  $U_1$ ,  $U_2$  et  $U_3$ .

B2/ basse énergie: attachement électronique dissociatif 'Dissociative Electron Attachment'

Formation résonante de ruptures de brins d'ADN par des électrons de basse énergie (3 à 20 eV) Boudaiffa et al, Science 287 (2000)1653

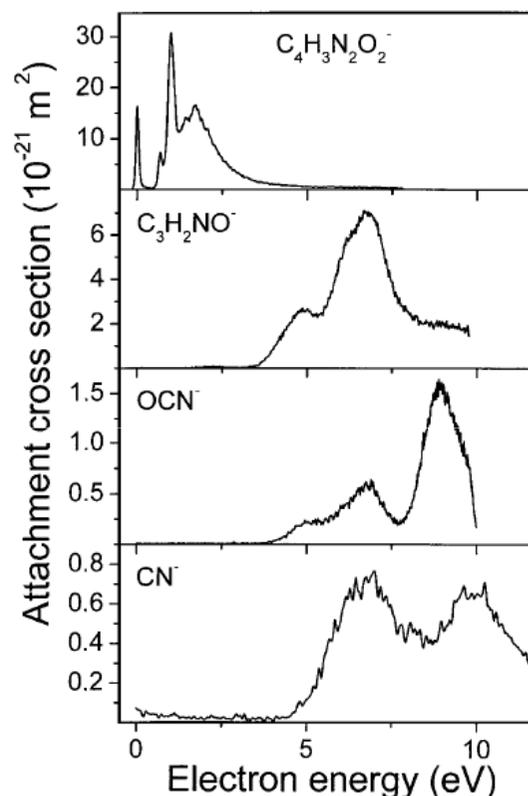
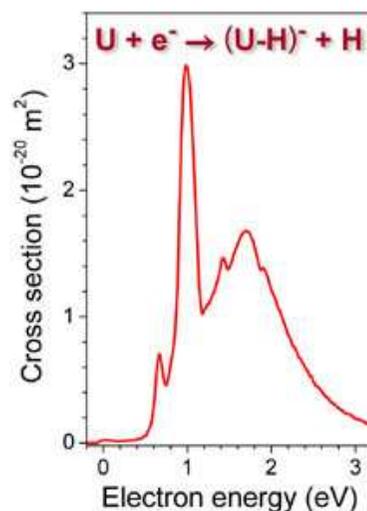
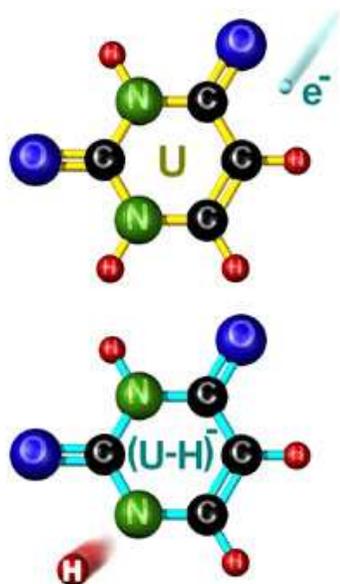


Une grosse molécule telle l'ADN a le même profil qu'une petite !

# Attachement électronique sur l'uracile: destruction effective à des énergies subexcitation

G. Hanel et al Phys.Rev.Lett 90 (2003) 188104

**Casser une molécule d'uracile n'a quasiment aucun coût énergétique !**



**Différentes résonances**  
↓  
**Différents schémas de dissociation**

Rendement d'ions produit pour  $(U-H)^-$  dans le processus d'attachement électronique sur l'uracile en phase gazeuse en fonction de l'énergie incidente. Résolution en énergie 80 meV

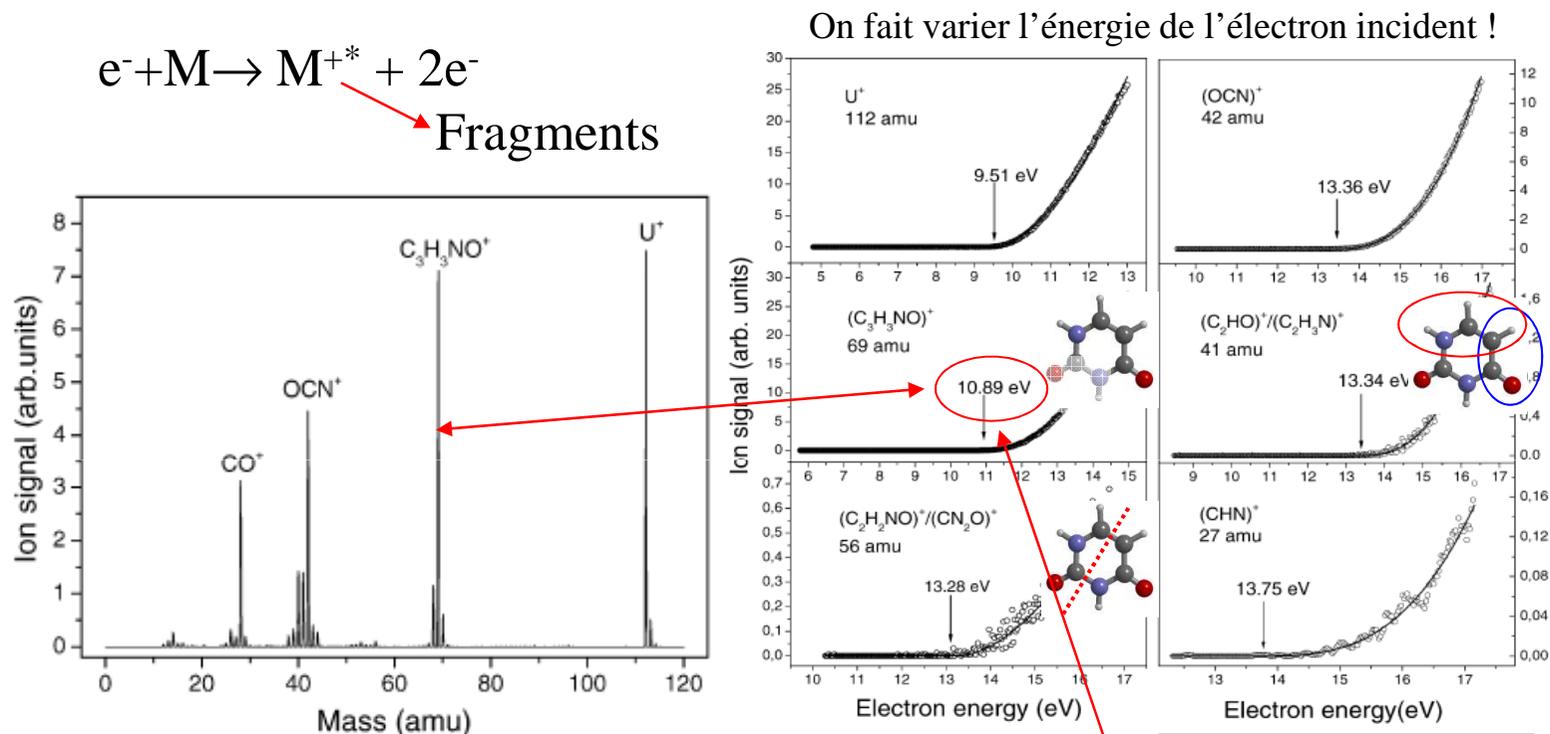
Sections efficaces partielles et absolues d'attachement électronique sur l'uracile en phase gazeuse en fonction de l'énergie incidente. Résolution en énergie: 100 – 120 meV

**Caractérisation des résonances par calculs de collisions électroniques:** Gianturco et al J. Chem. Phys. 128 (2008) 174302

# B3/ haute énergie: dissociation induite par impact d'électrons 'Electron Induced Dissociation'

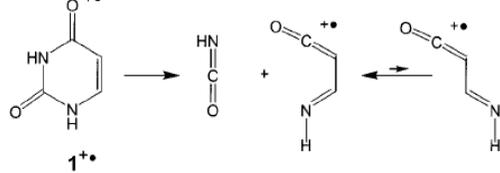
## Etude des seuils d'ionisation de l'uracile par impact d'électrons Denifl et al Int.J

Mass Spect 238 (2004) 47



Spectre de masse de l'uracile obtenu par impact électronique à 70 eV

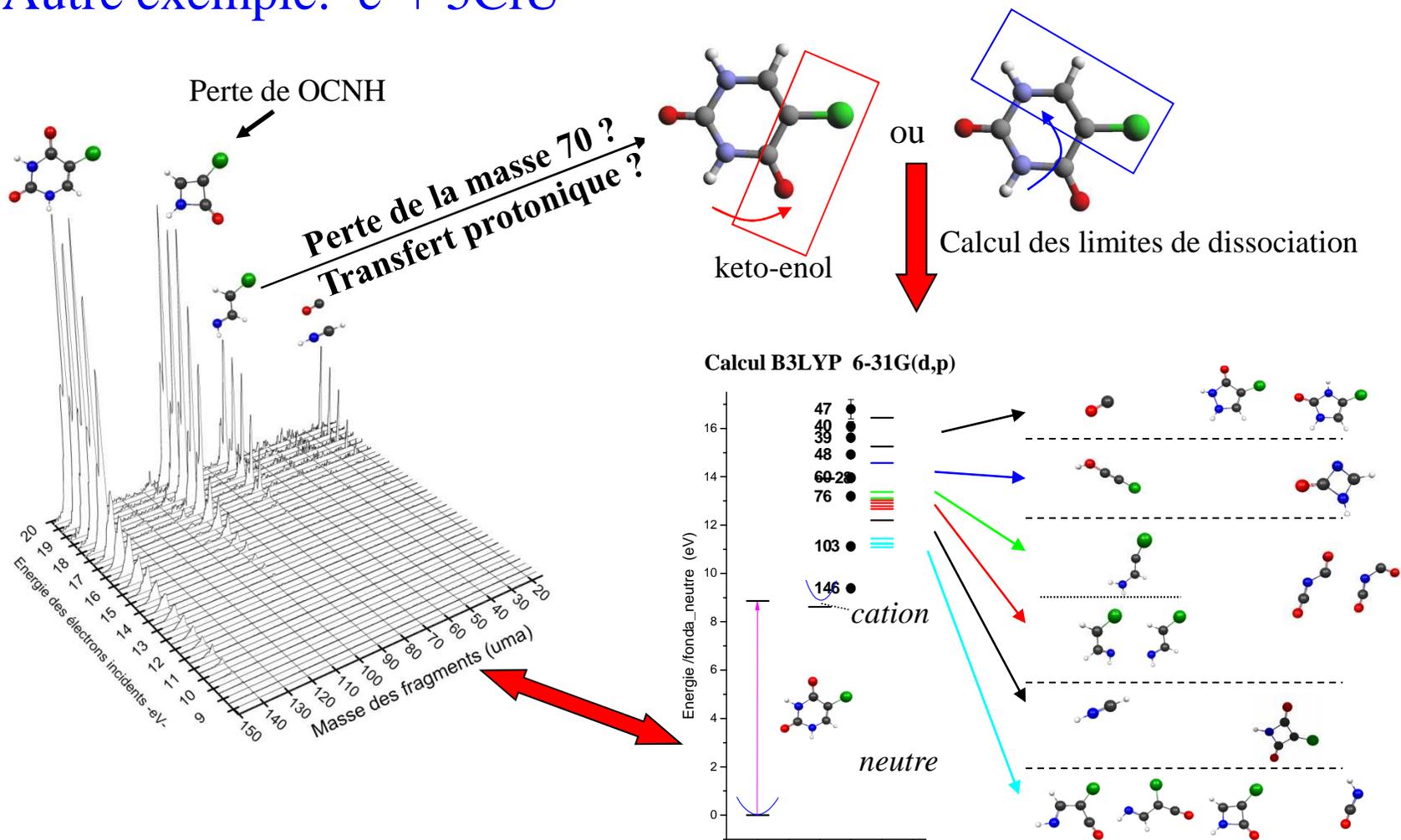
Considérations  
théoriques:  
émission du  
neutre OCNH



Turecek\* and Wolken, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 8740

reaction	B3LYP/ 6-31+	B3LYP/ 6-311+	B3-PMP2/ 6-311+
$I \rightarrow I^{+*}$	889 (9.21) <sup>b</sup>	889 (9.21)	891 (9.23)
$I^{+*} \rightarrow (E)\text{-syn-}$ $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{+}$ $+ \text{HNCO}$	193	172	168
$I^{+*} \rightarrow (E)\text{-anti-}$ $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{+}$ $+ \text{HNCO}$	203	182	182
	11.21	10.99	10.97 eV
	11.31	11.09	11.11 eV

# Autre exemple: $e^- + 5\text{CIU}$



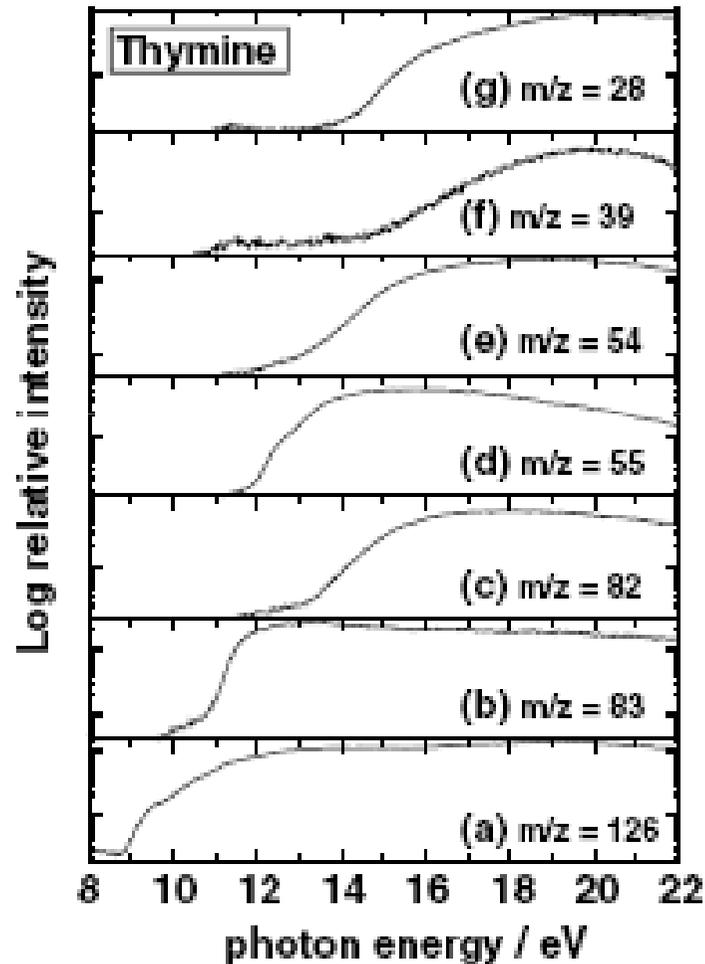
Comparaison avec les seuils expérimentaux  $\longrightarrow$  structure des fragments

# **Interactions photons – biomolécules**

## A1/ Sources de rayonnement synchrotron: photodissociation

Spectrométrie de masse des photoions de l'adénine, thymine et uracile dans la gamme d'énergie des photons VUV 6 - 22 eV Jochims et al, Chemical Physics 314

(2005) 263



Certaines courbes de rendement d'ions de la thymine

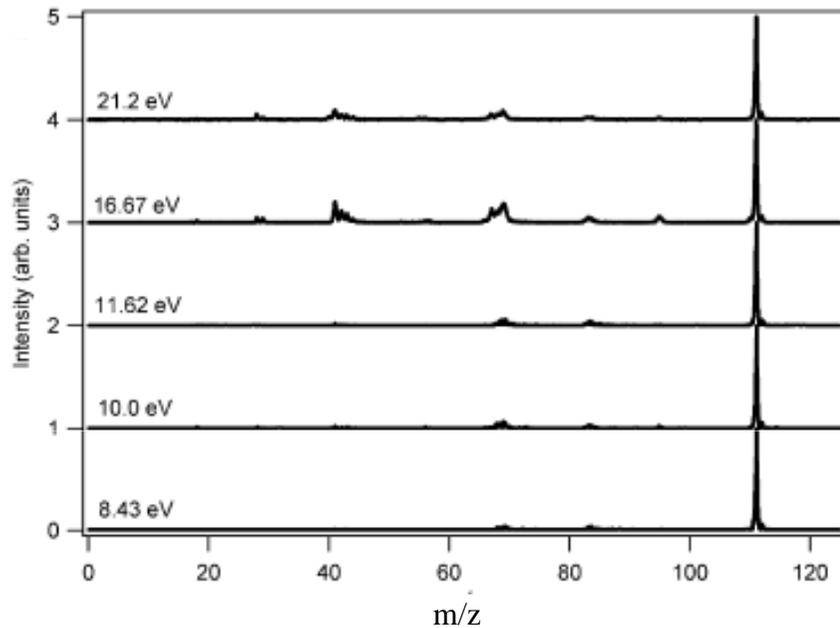
⇒ énergies d'ionisation et d'apparition des ions (AE)

⇒ AE: chaleurs de formation + clarification des voies de photoionisation dissociative.

⇒ thymine: perte dominante de **HNCO**

⇒ importance astrophysique de **HCNH<sup>+</sup>**, formé par plusieurs voies de fragmentation.

# Photofragmentation de la guanine, cytosine, leucine et méthionine Plekan et al, Chemical Physics 334 (2007) 53



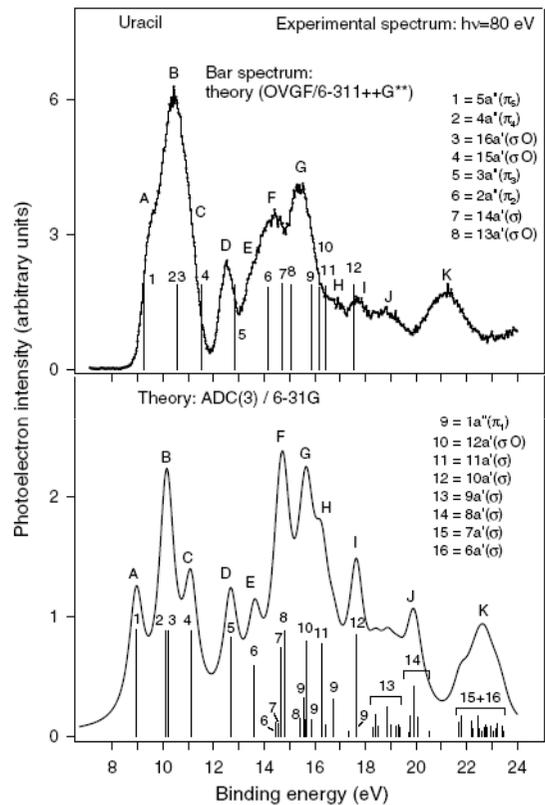
Spectre de masse de la cytosine en fonction de l'énergie du photon

⇒ spectres de photoémission en bande de valence  
⇒ les photons de basse énergie conduisent à une ionisation douce et à une fragmentation réduite.  
⇒ la **photoionisation au dessous de 16,67 eV conduit principalement à l'ion parent.**

**Même type d'expériences qu'avec des électrons, mais meilleur résolution !**

## B1/ Spectroscopie de photoélectrons

Une étude de la structure électronique des couches de valence de l'uracile et méthyluracile, Holland et al Chemical Physics 353 (2008) 47



⇒ distributions angulaires des photoélectrons permettent de distinguer entre les orbitales de type  $\sigma$  et  $\pi$

⇒ énergies d'ionisation verticale

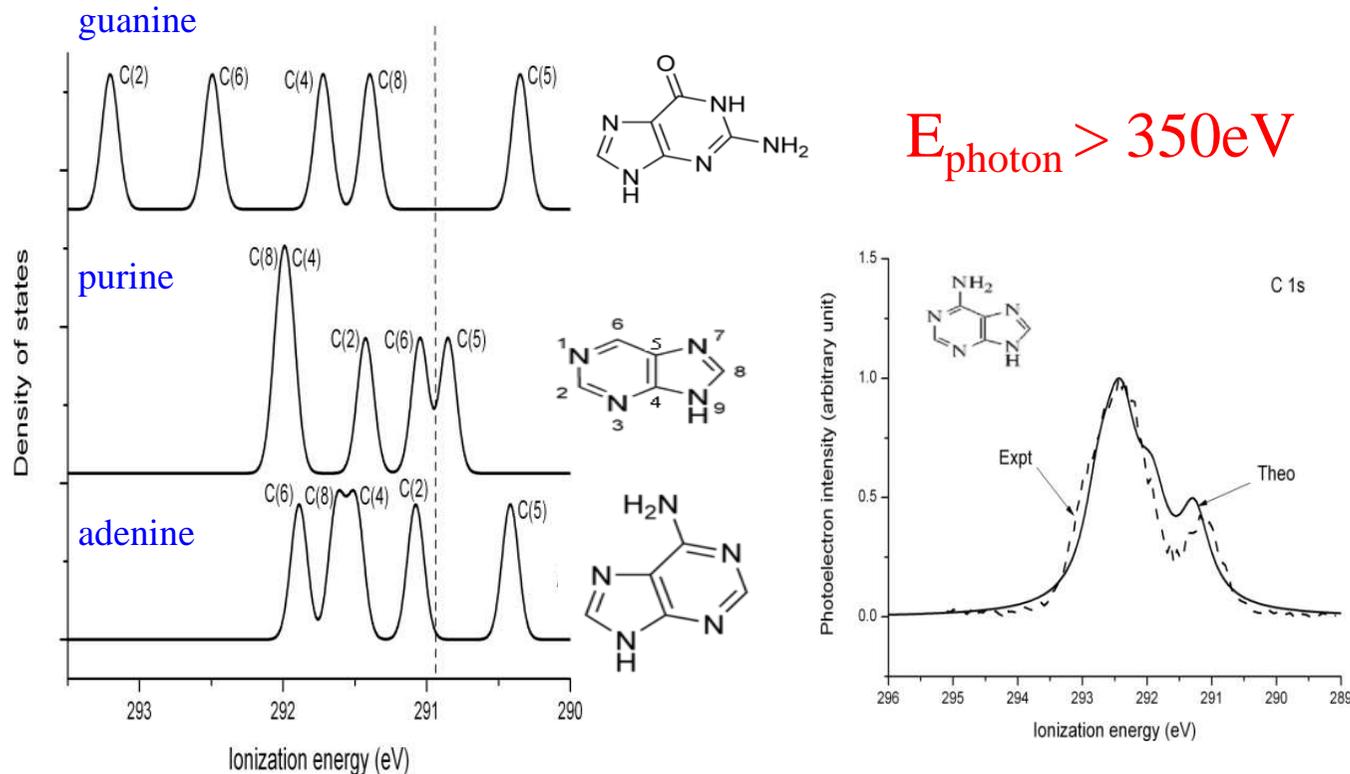
⇒ théorie: assignation de la plupart des bandes de photoélectrons

⇒ accès à la structure électronique

Cadre supérieur: spectre de photoélectrons en couche de valence de l'uracile avec des photons de 80 eV pour  $\theta = 0$ . Le spectre en barres représente les résultats obtenus par l'approche OVGF. Cadre inférieur: Le spectre théorique des photoélectrons de l'uracile obtenu en utilisant la méthode ADC(3).

## C1/ Spectroscopie en couche interne

Applications de la spectroscopie d'ionisation pour l'étude des petites biomolécules Wang Journal of Physics: Conference Series **141** (2008) 012019



Spectre simulé de l'ionisation de l'électron 1s du carbone pour les guanine, purine et adénine

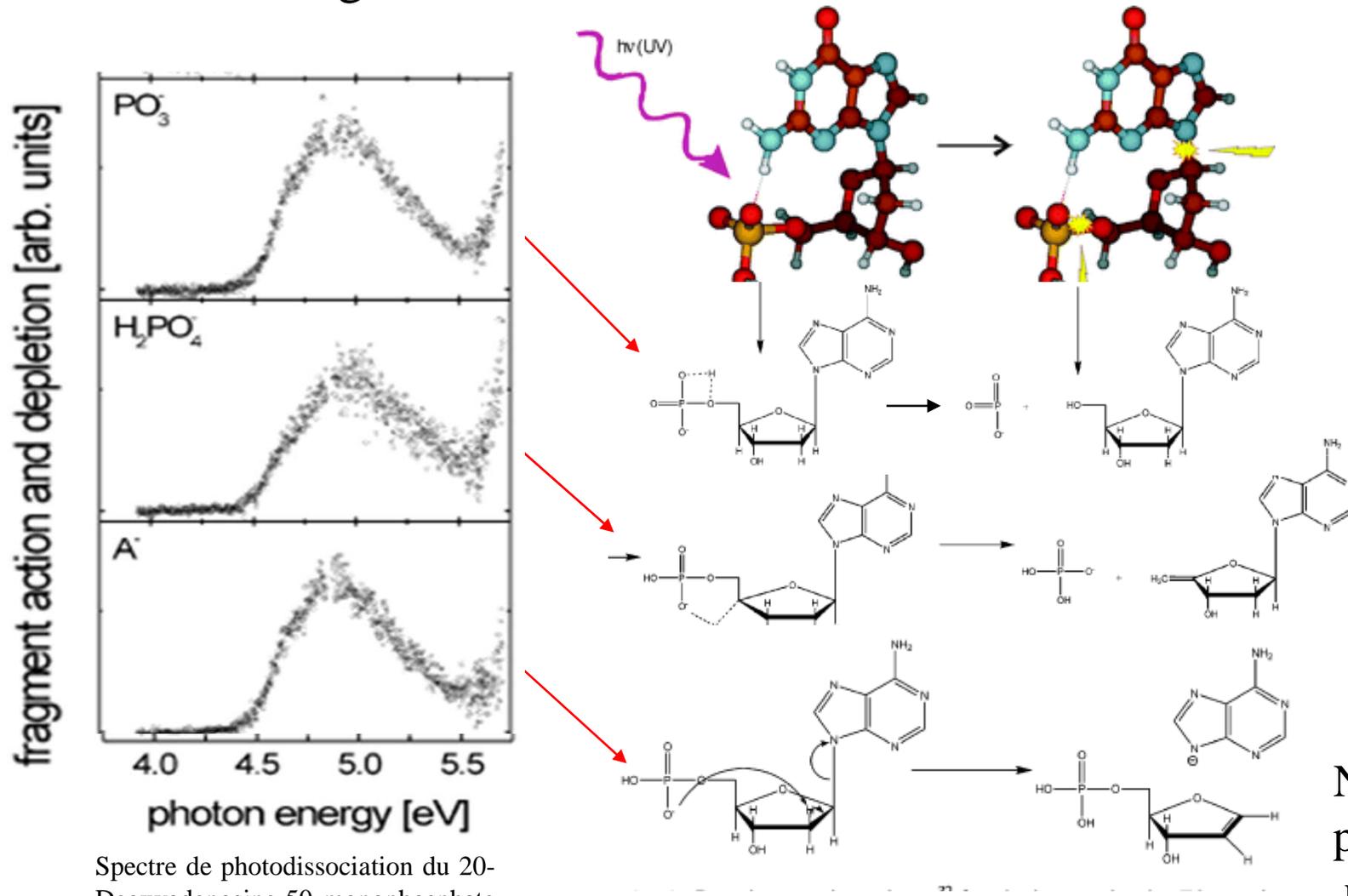
Comparaison entre spectre simulé et spectre expérimental pour l'adénine

Couches internes : sensibles à la conformation !

Spectroscopie d'ionisation: lien étroit entre structure, orbitales moléculaires et mécanismes de liaison chimique. Méthode pas applicable aux grosses biomolécules (capacité de calcul limitée ). Louvain-La-Neuve 22 juin 2010

# Photodommage sur mononucléotides isolés, spectres de photodissociation et canaux de fragmentation

Marcum J. et al *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1740



Spectre de photodissociation du 2-Deoxyadenosine-50 monophosphate (dAMP-H) ion parent. Les canaux sont indiqués dans chaque panneau

Nucléotides produits par une source électrospray

⇒ mêmes fragments anioniques que dans les expériences de dissociation induite par collision (CID)

⇒ canaux de fragmentation conduisent à une perte de l'information génétique par le clivage de la liaison glycosidique CN et à la rupture de brin par l'affaiblissement de la liaison phosphate-sucre.

## CONCLUSION

⇒ Les manip ont accès à un large panel de phénomènes souvent complexes

⇒ L'interprétation des résultats est parfois difficile

⇒ Manque claire de données théoriques