

---

# Simulations multi-échelles de la réactivité en phase gazeuse induite par activation collisionnelle

Riccardo Spezia\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (CNRS - UMR 8587) – CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne, CEA – Bât. Mapertuis 1 étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

## Résumé

En couplant les simulations de dynamique moléculaire QM+MM de collisions reproduisant les expériences de spectrométrie de masse dite tandem (MS/MS), avec la théorie RRKM de la réactivité unimoléculaire, nous pouvons étudier les différentes échelles temporelles de réactivité en phase gazeuse. En particulier, la dynamique moléculaire directe est capable de traiter des phénomènes à l'échelle de la pico-seconde quand la théorie RRKM peut traiter des phénomènes à l'échelle nano- et/ou micro-seconde.

La réactivité des cations di-chargés est prise en exemple. Ces ions peuvent être stabilisés en phase gazeuse et après collisions dissocier selon deux mécanismes en compétition : (i) séparation de charge (“ explosion coulombienne ”) qui induit la formation de deux cations mono-chargés et (ii) perte d'une molécule neutre, faisant apparaître une nouvelle espèce doublement chargée.

Nous avons étudié la réactivité des complexes  $[Ca(urea)]^{2+}$ ,  $[Ca(formamide)]^{2+}$  et  $[Sr(formamide)]^{2+}$ . Les simulations QM+MM (QM = MP2 et DFT) des collisions avec un gaz inerte nous ont donné d'abord la réactivité à l'échelle de la picoseconde. Les fragmentations observées ont fourni les détails sur les mécanismes de fragmentation pour chaque chemin réactionnel. En particulier, la perte d'une molécule neutre semble provenir de mécanismes non statistiques.

Ensuite, nous avons intégré les informations du transfert d'énergie après collisions non réactives dans la théorie statistique RRKM pour comprendre la réactivité à l'échelle nano- et microseconde.

Bibliographie:

R.Spezia, A.Cimas, M.-P.Gaigeot, J.-Y.Salpin, K.Song and W.L.Hase. Collision Induced Dissociation of Doubly-charged Ions: Coulomb Explosion vs Neutral Loss in  $[Ca(urea)]^{2+}$  Gas Phase Unimolecular Reactivity via Chemical Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 11724 - 11736 (2012).

A.Martin-Somer, M.-P.Gaigeot, M.Yanez and R.Spezia. RRKM study and DFT assessment for gas-phase fragmentation of formamide-M<sup>2+</sup> (M=Ca, Sr). *Soumis*

---

\*Intervenant

A.Martin-Somer, M.-P.Gaigeot, M.Yanez and R.Spezia. Chemical dynamics simulations for CID reactivity of formamide-M<sub>2</sub><sup>+</sup> (M=Ca, Sr). En préparation.

**Mots-Clés:** Dynamique moléculaire, réactivité chimique, RRKM, QM+MM