GDR EMIE

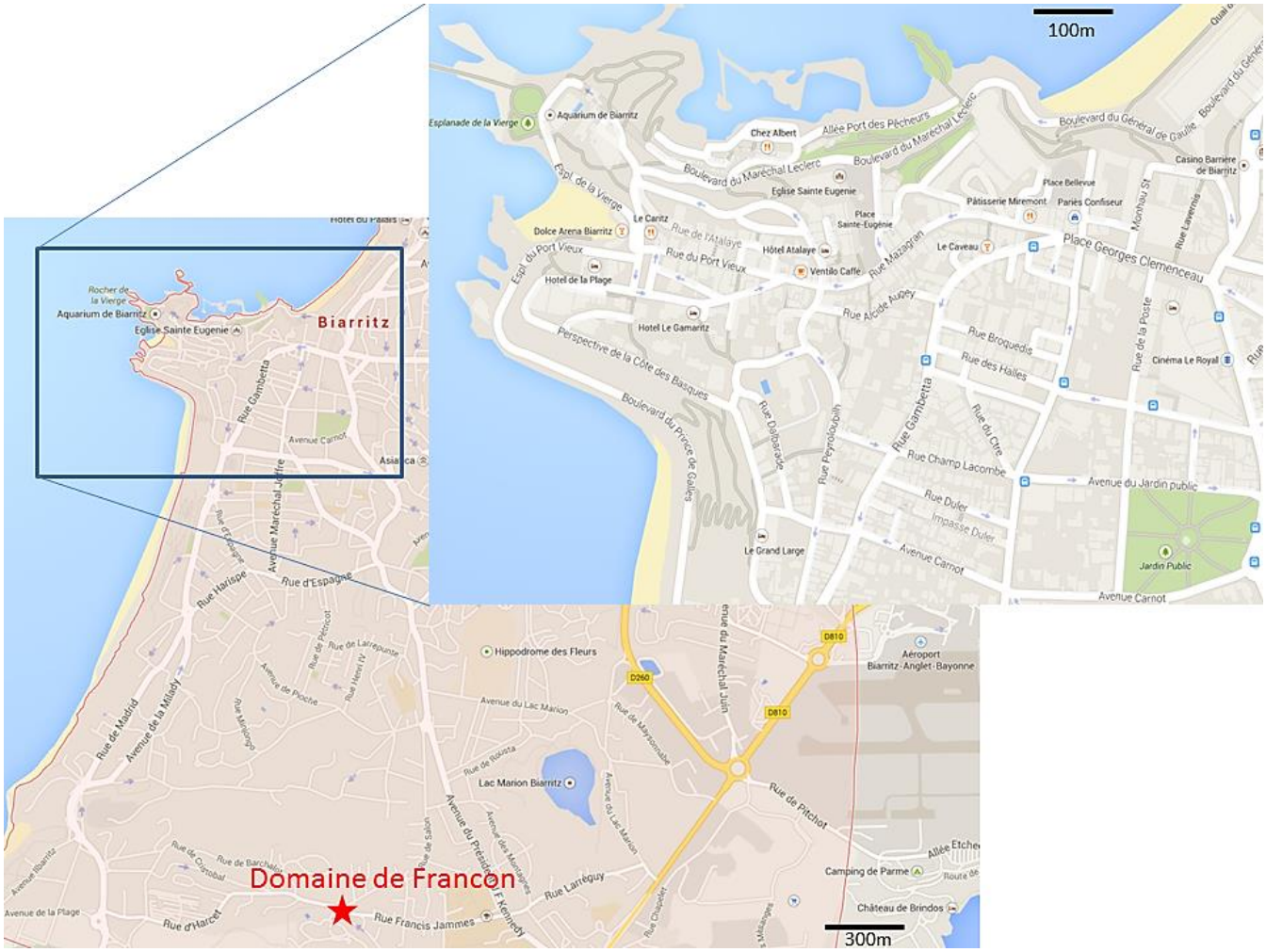
Groupement De Recherche
***E**difices **M**oléculaires **I**solés et **E**nvironnés*

Conférence Plénière 2015

31 Mai – 3 Juin – Biarritz – France

Coordonnées et Plan du site

VTF - Biarritz - Domaine de Françon
81 rue de Salon 64200 Biarritz
Tél : +33 (0)5 59 41 70 50 • Fax : +33 (0)5 59 41 70 60



Organisateurs

Aude Simon

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques
Université Paul Sabatier, Toulouse
Contact : aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr
05.61.55.60.33

Jean-Philippe Champeaux

Laboratoire de Collisions Agrégats et Réactivité
Université Paul Sabatier, Toulouse
Contact : jpc@irsamc.ups-tlse.fr
05.61.55.64.10

Programme

Dimanche 30 Mai 2015

18h00	Accueil des participants
19h30	Repas

Lundi 1er Juin 2015

9h00 – 9h45	*Page 07*	Edifices Moléculaires Isolés en matrice : rôle de l'Environnement C. Crépin (ISMO, Univ. Paris-Sud)
9h45 – 10h15	*Page 08*	Photoréactivité UV des Complexes Eau-Pyridine Piégés en Matrice Cryogénique N. Esteves López (PIIM, Marseille)
10h15 – 10h45		***Pause-café***
10h45 – 11h15	*Page 09*	Collage de molécules d'eau et d'alcools sur des agrégats d'eau et d'alcools I. Braud (LCAR, Toulouse)
11h15 – 11h45	*Page 10*	Croissance d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par la collision entre des ions lents et des agrégats de pyrène R. Delaunay (CIMAP, Caen)
11h45 – 12h15	*Page 11*	Simulation à l'échelle atomique de l'étude de l'interaction de pesticides avec la matière minérale du sol B. Belzunces (LCPQ, Toulouse)
12h30 – 14h		***Déjeuner***
14h00 – 14h45	*Page 12*	La chimie computationnelle : un instrument de mesure virtuel ? P. Pernot (LCP, Univ. Paris-Sud)
14h45 – 15h15	*Page 13*	États fondamental et excités des agrégats de $OH\text{-}(H_2O)_{n=1\text{-}7}$ D. Zanuttini (CIMAP, Caen)
15h15 – 15h45	*Page 14*	Influence de la chiralité au sein de polyphénylalanines V. Lepère (ISMO, Orsay)
15h45 – 16h15		***Pause-café***
16h15 – 18h00		Posters
19h30		***Dîner***

Mardi 2 Juin 2015

9h00 – 9h45	*Page 15*	Photochimie interfaciale atmosphérique C. Georges (IRCE Lyon, Univ. Lyon 1)
9h45 – 10h15	*Page 16*	Etude par dynamique moléculaire d'aérosols marins J. Lovrić (PhLAM, Lille)
10h15 – 10h45		***Pause-café***
10h45 – 11h15	*Page 17*	Preservation of nucleic acids structural motifs in gas phase M. Porrini (IECB/ARNA, Bordeaux)
11h15 – 11h45	*Page 18*	X-ray spectroscopy as a tool to enlighten the growth of Van der Waals nanoparticles in a supersonic jet L. Bernard Carlsson (INSP, UPMC)
11h45 – 12h15	*Page 19*	Etude cinétique des premières étapes de l'agrégation de l'eau à basse température M. Capron (IPR, Rennes)
12h30 – 14h00		***Déjeuner***
14h00 – 14h30	*Page 20*	Ultrafast Dynamics of Carboxy-Hemoglobin: Two-dimensional Infrared spectroscopy experiments and simulations. C. Falvo (ISMO, Orsay)
14h30 – 15h00		Intervention responsables GDR G. Grégoire, F. Calvo, T. Pino
15h00 – 16h00		Table ronde
16h00 – 16h30		***Pause-café***
16h30 – 18h00		Posters
19h30		***Dîner de conférence***

Mercredi 3 Juin 2015

9h00 – 9h45	*Page 21*	Quand l'AFM rencontre l'Infrarouge Alexandre Dazzi (LCP, Univ. Paris-Sud)
9h45 – 10h15	*Page 22*	Thermographie par méthodes optiques sur microgouttelettes chargées générées par Electrospray. Corrélation entre la Taille et la Température Antonin Soleilhac (ILM, Lyon)
10h15 – 10h45		***Pause-café***
10h45 – 11h15	*Page 23*	Etude par dynamique moléculaire de la recombinaison de H et CO à la surface de clusters d'eau K. Korchagina (LCPQ, Toulouse)
11h15 – 11h45	*Page 24*	Dynamique de relaxation électronique d'un atome métallique déposé sur agrégat d'argon S. Awali (Iramis/Lidyl, CEA Saclay)
11h45 – 12h15	*Page 25*	Etude des complexes coronène / eau par spectroscopie IRTF en matrice cryogénique J. Mascetti (ISM, Bordeaux)
12h15 – 12h30		***Clôture***
12h30 – 14h00		***Déjeuner (Buffet)***

Résumés des

Contributions orales

Edifices Moléculaires Isolés en matrice : rôle de l'Environnement

C. Crépin [1]

[1] *ISMO, UMR8214 du CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, bât. 210, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex – France*

L'isolation en matrice cryogénique de gaz inerte est une technique bien connue pour l'étude des espèces moléculaires instables ou exotiques, difficiles d'accès expérimentalement. Les systèmes piégés ne peuvent réagir les uns avec les autres, et l'environnement inerte garantit de faibles perturbations de leurs propriétés. La spectroscopie moléculaire y est simplifiée par l'absence de rotation moléculaire (excepté pour quelques petites molécules) et le peuplement du seul état vibrationnel fondamental dû aux basses températures utilisées. En revanche, l'analyse spectroscopique peut s'avérer complexe à cause des effets de site : les édifices moléculaires se trouvent dans des environnements solides faiblement ou fortement différents, ce qui se traduit par un élargissement inhomogène ou un éclatement en plusieurs composantes des raies moléculaires. La cage matricielle, bien qu'en interaction faible de type van der Waals avec le système à étudier, joue donc un rôle qu'il est important de préciser.

Nous illustrerons ce rôle avec quelques résultats de nos travaux récents. Les effets de cage ou de confinement peuvent être mis à profit pour créer *in situ* de nouvelles espèces. Nous le montrerons sur l'étude de cyanopolyynes, où la présence de la matrice est utilisée pour la synthèse de nouvelles molécules [1]. Le confinement de molécules fortement fluorescentes dans un nombre restreint de sites cristallins a également permis l'observation d'émission stimulée dans des échantillons cryogéniques minces [2]. Une molécule hautement symétrique va perdre en degré de symétrie lorsqu'elle se trouve dans un site de symétrie plus faible. Nous avons ainsi mis en évidence des effets subtils de symétrie de site dans la dynamique vibrationnelle de métaux carbonyles en matrice [3].

Afin de s'affranchir des effets parfois néfastes de sites, tout en bénéficiant des avantages de l'isolation en matrice cryogénique, nous avons entrepris des expériences dans le parahydrogène (pH_2) solide dans lequel le caractère « quantique » de la cage minimise les effets de confinement et les gênes stériques [4]. Nos résultats sur l'acétylacétone ont permis la découverte d'une nouvelle méthode d'analyse des couplages vibrationnels intramoléculaires, uniquement possible dans ce solide quantique. La comparaison avec les résultats en matrice « classique » souligne le rôle de la cage.

Références :

[1] C. Crépin, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 16780 (2011) ; I. Couturier-Tamburelli et al. , J. Chem. Phys., 140, 044329 (2014)
[2] N. Dozova et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2167 (2008) ; S. Arabei et al. soumis (2015)
[3] R. Thon et al., J. Phys. Chem. A 117, 8145 (2013)
[4] R. R. Lozada-Garcia et al., Angewandte Chemie 51, 6947 (2012) ; W. Chin et al., J. Chem. Phys., 140, 224319 (2014)

Photoréactivité UV des Complexes Eau-Pyridine Piégés en Matrice Cryogénique

N. Esteves López[1], C. Dedonder-Lardeux[1], C. Jouvet[1] et S. Coussan[1]

[1] *PIIM, UMR7345, Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Centre St-Jérôme, Avenue Normandie-Niémen, 13397, Marseille Cedex 20 – France*

L'étude de complexes à liaison(s) hydrogène inter-moléculaire(s) concerne de nombreux domaines de la physico-chimie, comme l'astrochimie, la dynamique moléculaire et la biochimie. Ces complexes constituent des modèles de base pour les phénomènes de transfert de proton(s) dans les chaînes moléculaires. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de chromophores qui pourrait servir de catalyseurs pour la rupture photochimique homolytique de l'eau. Un système modèle simple est le complexe Eau-Pyridine. Une récente étude théorique[1], suggère que sous irradiation UV, le complexe Eau-Pyridine forme une structure bi-radicalaire $PyH^{\bullet}$ $OH^{\bullet}$ plus stable que les états excités à transfert de charge. La photochimie de ce complexe est un exemple d'une classe plus générale de réactions de transfert de proton pilotées par un transfert d'électron. Il s'avère qu'aucune étude expérimentale n'a pu mettre en évidence l'existence d'un tel complexe. Une des méthodes de choix pourrait être, par conséquent, l'utilisation des matrices cryogéniques qui permettent l'observation d'espèces labiles, généralement très faiblement liées[2]. Nous avons réalisé un premier jeu d'expériences très prometteuses dans des matrices d'azote, d'argon et de néon. Même s'il s'est avéré très délicat de définir les bonnes conditions de mélange propres à chacune des matrices, les premiers résultats des irradiations large bande UV nous conduisent à penser qu'un des produits de photoréaction est la pyridine protonée et non radicalaire. La pyridine jouerait donc le rôle d'une photobase sous irradiation UV. Ce sont ces premiers résultats que nous présenterons au cours de cet exposé.

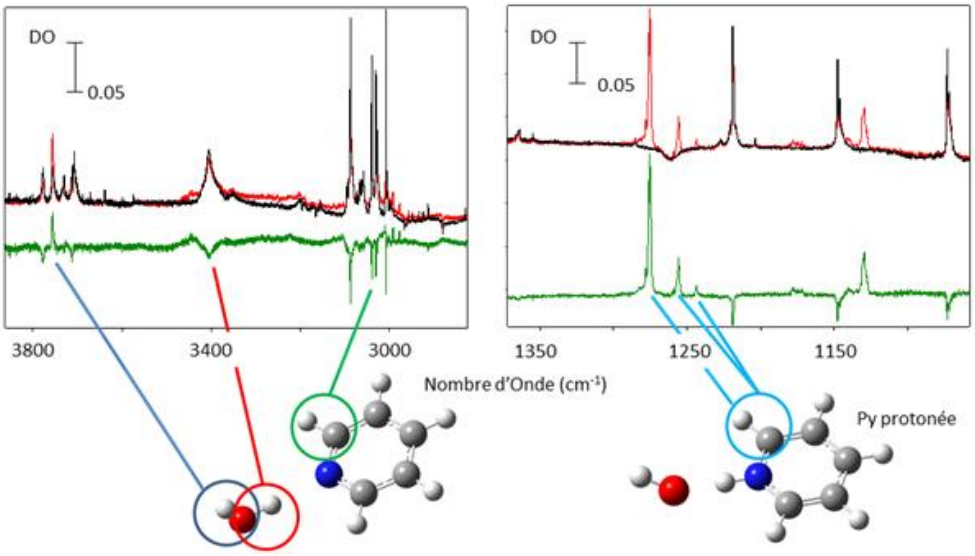


Figure 1. Effets d'une irradiation UV large bande (non focalisée, 300 W, pendant 180 minutes) sur un mélange Eau-Pyridine dans une matrice d'Argon (2/10/1000), dans les zones νOH/CH (à gauche) et δCH (à droite). Spectre avant irradiation (noir), après irradiation (rouge) et différence après-avant (vert).

[1] Liu X., Sobolewski A.L., Borelli R. & Domcke W., Phys. Chem. Chem. Phys. , 15, 5957 (2013).
[2] Coussan S., Brenner V., Perchard J.P. & Zheng W.Q., J. Chem. Phys., 113, 8059 (2000).

Collage de molécules d'eau et d'alcools sur des agrégats d'eau et d'alcools

I. Braud[1,2] , J. Boulon[1,2] , S. Zamith[1,2] et J.-M. L'Hermite[1,2]

[1] *Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité, IRSAMC, Université Toulouse III-Paul Sabatier, F-31062 Toulouse, France ;*

[2] *CNRS, UMR 5589, F-31062 Toulouse, France.*

L'étude des collisions entre agrégats et molécules permet de mieux comprendre les processus de nucléation. Nous nous sommes intéressés à des systèmes à liaison hydrogène : l'eau, le méthanol et l'éthanol, qui sont des solvants impliqués dans beaucoup de processus physiques et chimiques, notamment comme germes de nucléation en physique atmosphérique [1].

Nous rapportons ici les mesures de sections efficaces absolues de collage de molécules uniques M (M = eau, méthanol, or éthanol) sur des agrégats protonés sélectionnés en masse X_nH^+ (X = eau, méthanol, ou éthanol). Les agrégats étudiés ont des tailles comprises entre 40 et 150 molécules et leur énergie de collision dans le centre de masse varie de 0,1 à 1 eV [2].

Aux grandes tailles, les sections efficaces de collage convergent vers les sections efficaces géométriques (sphère dure) alors qu'elles sont notablement inférieures pour les plus petites tailles, comme le montre la figure 1. Dans le cas de réactions homogènes, c'est à dire $X_nH^+ + X \rightarrow X_{n+1}H^+$ (X = eau, méthanol, or éthanol), cette diminution de la section efficace est bien expliquée par un modèle dynamique de collision. En effet quand le temps de collision est inférieur à la période des modes de vibration de surface de l'agrégat, l'énergie de collision est imparfaitement redistribuée dans les degrés de liberté internes de l'agrégat et la probabilité de collage est diminuée. En s'appuyant sur les résultats obtenus pour l'eau [3] et en utilisant une loi d'échelle en masse, les résultats expérimentaux sont bien reproduits pour l'éthanol et le méthanol.

Dans le cas des réactions inhomogènes $X_nH^+ + Y \rightarrow X_nYH^+$ (X, Y = eau, méthanol, or éthanol), notre modèle dynamique simple ne suffit cependant pas à expliquer les données mesurées, bien que le comportement observé soit qualitativement reproduit.

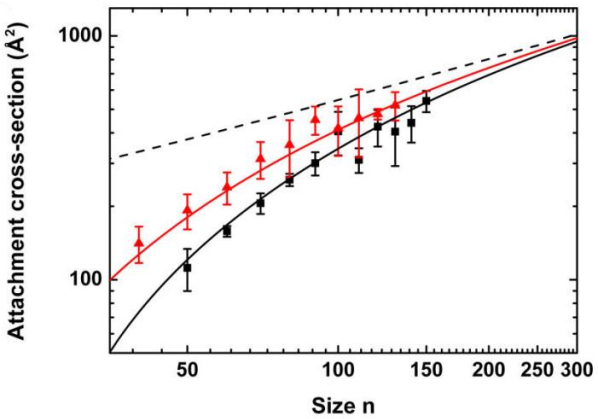


Figure 1 *Courbe log-log des sections efficaces de collage de molécules de méthanol sur des agrégats de méthanol pour deux énergies de collision dans le référentiel du laboratoire [2]. Triangles rouges: 12 eV. Carrés noirs: 22 eV. Ligne pointillée: section efficace géométrique. Lignes continues : prédictions du modèle dynamique.*

[1] J. Lengyel et al, J Chem Phys **137**, 034304 (2012)

[2] I. Braud et al, J Phys Chem A, doi : 10.1021/jp511854r (2015)

[3] S. Zamith et al , J Chem Phys **133**, 154305 (2010)

Croissance d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par la collision entre des ions lents et des agrégats de pyrène

R. Delaunay[1,2], M. Gatchell[3], P. Rousseau[1,2], A. Domaracka[1], S. Maclot[1,2], Y. Wang[4], M. H. Stockett[3],
T. Chen[3], L. Adoui[1,2], M. Alcamí[4], F. Martín[4,5], H. Zettergren[3], H. Cederquist[3] et B. A. Huber[1]

[1] CIMAP (UMR6252 CEA/CNRS/Ensicaen/Unicaen), Bd Henri Becquerel, BP 5133, 14070 Caen cedex 5, France;
[2] Université de Caen Basse-Normandie, Esplanade de la Paix, CS 14032, 14032 Caen Cedex 5, France ;
[3] Department of Physics, Stockholm University, S-10691Stockholm, Sweden;
[4] Departamento de Quimica, Modulo 13, Universidad Autonoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain;
[5] Instituto Madrileno de Estudios Avanzados en Nanociencias (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont présents aussi bien dans le milieu interstellaire que sur la Terre où ils sont produits lors de processus de combustion.[1] Il est donc intéressant de comprendre leur formation ainsi que leur croissance. Nous présentons ici les résultats expérimentaux de la collision entre des ions de basse énergie et des agrégats de pyrène $[C_{16}H_{10}]_k$ conduisant à la croissance de HAPs.[2] Dans la figure 1, le spectre de masse issu de la collision entre des ions Ar^{2+} et des agrégats de pyrène montre la formation d'espèces covalentes ayant une masse supérieure à celle du pyrène (202 uma). La présence de ces nouvelles espèces est notées $[C_{16+m}H_x]^+$ avec $m \leq 35$.

Afin de comprendre la croissance induite par les ions lents, plusieurs ions projectiles ont été utilisés. La formation des nouvelles espèces covalentes a mis en évidence une dépendance avec le pouvoir d'arrêt nucléaire S_N. Plus S_N est grand, plus la croissance est probable, indiquant que les collisions binaires sont responsables de la création des fragments réactifs. Ils peuvent alors former des liaisons covalentes avec les fragments/molécules voisins dans une échelle de temps inférieure à la picoseconde, c'est-à-dire avant que l'agrégat ne se dissocie. Des simulations de dynamiques moléculaires reproduisent remarquablement les spectres obtenus lors des expériences. Ces résultats montrent que les ions ayant une énergie de l'ordre du keV peuvent induire une croissance au sein d'agrégats moléculaires qui, par exemple, pourrait être importante pour comprendre la physico-chimie de l'atmosphère de Titan soumise au bombardement par des ions O^+ de quelques keV.[3]

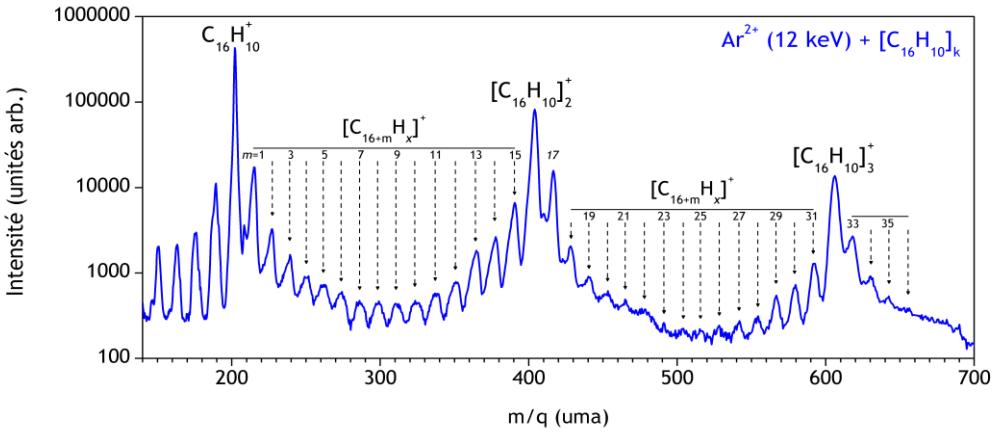


Figure 1 *Spectre de masse des cations issus de l'interaction entre des ions Ar^{2+} de 12 keV et des agrégats de pyrène.*

[1] Homann, K.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2434-2451.
[2] Delaunay R. et al, **2015** soumis à *J. Phys. Chem. Lett.*
[3] Brown R. H. et al, Titan from Cassini-Huygens, *Springer*, **2009**.

Simulation à l'échelle atomique de l'étude de l'interaction de pesticides avec la matière minérale du sol

Bastien Belzunces[1,2], Sophie Hoyau[1,2] et Fabienne Bessac[1,2,3]

[1] *Université de Toulouse, UPS, IRSAMC, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France*

[2] *CNRS (UMR 5626), F-31062 Toulouse, France*

[3] *Université de Toulouse, INPT, Ecole d'Ingénieurs de Purpan, 75, voie du TOEC, BP 57611, F-31076 Toulouse Cedex 03, France*

La métamitrone, 4-amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazin-5-one, et le fenhexamide, N-(2,3-dichloro-4-hydroxyphényl)-1-méthylcyclohexanecarboxamide, sont respectivement les substances actives d'herbicides et fongicides couramment utilisés en agriculture. Un grand intérêt est porté à la recherche concernant les pesticides afin de mieux connaître leur impact sur la santé et les milieux naturels. Nous désirons étudier l'interaction de ces composés organiques avec leur environnement par l'emploi de méthodes de chimie théorique. L'argile et ses variétés étant parmi les composants principaux des sols, nous choisissons sa forme la plus abondante, la montmorillonite, comme modèle.

Nous présentons ici une étude préliminaire menée en phase gazeuse sur la métamitrone et le fenhexamide consistant en une exploration conformationnelle. Deux méthodes ont été employées : une étude de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello[1] à l'aide du logiciel CPMD, visant à explorer les surfaces d'énergies potentielles (SEP) de nos systèmes chimiques ; et la DFT[2] pour l'optimisation des géométries avec le logiciel Gaussian03, menant à la localisation des fonds de puits des SEP. Par ces méthodes, nous souhaiterions par la suite explorer l'étendue des complexations possibles entre ces pesticides et les cations libres présents en grande quantité dans la montmorillonite (Na^+, Ca^{2+})[3–5]. A plus long terme, ces complexes seront introduits en surface et entre des feuillets d'argile pour tenter de comprendre leurs modes d'interaction avec la matière minérale du sol[6,7].

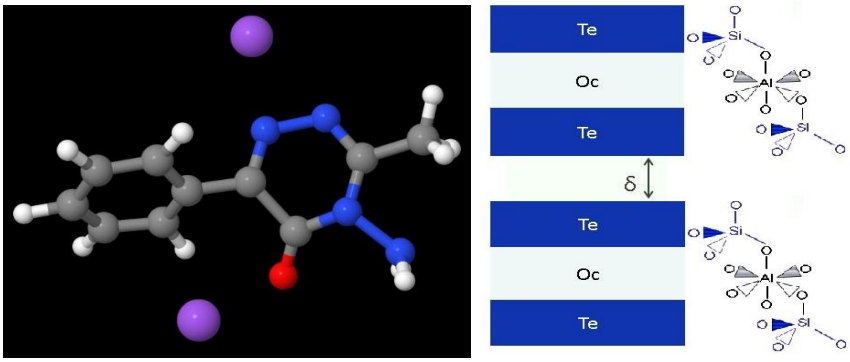


Figure 1 *Complexe métamitrone-$(Na^+)_2$ (à gauche) ; Organisation des feuillets d'argile (à droite)*

Références :

[1] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (22), 2471.
[2] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, 1989.
[3] Bessac, F.; Hoyau, S. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *966* (1–3), 284.
[4] Bessac, F.; Hoyau, S. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1022*, 6.
[5] Ganesan, A.; Dreyer, J.; Wang, F.; Akola, J.; Larrucea, J. *J. Mol. Graph. Model.* **2013**, *45*, 180.
[6] Voora, V. K.; Al-Saidi, W. A.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (34), 9695.
[7] Myshakin, E. M.; Saidi, W. A.; Romanov, V. N.; Cygan, R. T.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (21)

La Chimie Computationnelle : un Instrument de Mesure Virtuel ?

Pascal PERNOT

Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000, CNRS/Univ. Paris-Sud, 91400 Orsay.

A l'instar d'une mesure physique, un résultat de Mesure Virtuelle (une valeur d'observable obtenue "in silico") devrait être accompagné d'une estimation de son incertitude [1].

C'est un prérequis pour pouvoir comparer ce résultat à des valeurs expérimentales, à d'autres résultats théoriques ou encore à des valeurs limites réglementaires. Connaître les incertitudes de prédiction des méthodes de calcul, c'est aussi pour l'utilisateur une base rationnelle pour choisir une méthode adaptée à ses besoins, sans nécessairement investir dans "la meilleure" méthode identifiée par des benchmarks [2,3]. C'est également la possibilité de minimiser la perte d'information dans des simulations multi-échelles.

Si la mesure virtuelle présente une forte valeur ajoutée par rapport au résultat de calcul brut, elle n'est pas nécessairement simple à réaliser. Le nœud du problème réside dans les erreurs systématiques, souvent dominantes, qui doivent être corrigées afin de pouvoir estimer une incertitude [4]. Le cadre théorique pour la gestion des erreurs systématiques et l'estimation des incertitudes est bien défini, et même normalisé [4]. Sa mise en œuvre peut toutefois être subtile.

A l'aide d'exemples de la littérature récente, je tenterai de mettre en avant les difficultés et chausse-trapes qui jalonnent le chemin vers la mesure virtuelle, ainsi que les enjeux méthodologiques qui nous attendent.

Références

[1] Irikura K., Johnson III R. & Kacker R. Uncertainty associated with virtual measurements from computational quantum chemistry models. Metrologia **41**:369 (2004).

[2] Civalleri B., Presti D., Dovesi R. & Savin A., On choosing the best density functional approximation. Chemical Modelling: Applications and Theory **9**:168– 185 (2012).

[3] Pernot P., Civalleri B., Presti D. & Savin A.. Prediction Uncertainty of Density Functional Approximations for Properties of Crystals with Cubic Symmetry. *J. Phys. Chem. A* in press. http://dx.doi.org/10.1021/jp509980w.

[4] Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM), JCGM **100**:2008 (2008).

États fondamental et excités des agrégats de $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$

D. Zanuttini[1], C. Dubosq[1] et B. Gervais[1]

[1] *CIMAP, Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, unité mixte de recherche ENSICAEN, CNRS, CEA/IRAMIS, Université de Caen, 14070 CAEN cedex 05 – France.*

En règle générale, les anions en phase gaz ne possèdent pas d'états excités liés. Cependant, une fois dans un solvant polaire, tel que l'eau, leurs états excités peuvent se stabiliser et former des états intermoléculaires quasi-liés, que l'on nomment états à transfert de charge vers le solvant. L'excitation de l'un de ces états produit le transfert d'un électron de l'anion vers le solvant dans lequel il se solvate, laissant à proximité l'espèce neutre correspondante. La paire créée peut alors se recombiner pour reformer l'anion parent, de manière géminée ou non.

$$A^-_{(aq)} \xrightarrow{h\nu_{CTTS}} A_{(aq)} + e^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)}$$

Le cas de l'hydroxyde est particulier, car cette recombinaison s'effectue de manière très efficace et la réaction $e^-_{(aq)}$+OH constitue l'une des réactions les plus rapides pour l'électron solvaté. Cependant, le processus de transfert de charge et de recombinaison restent encore mal connus au niveau microscopique. Nous proposons ici une étude des agrégats de $OH^-(H_2O)_n$, basée sur des calculs *ab initio,* afin d'apporter une meilleure compréhension de ces phénomènes. Pour cela, nous choisissons de nous limiter à des agrégats de petite taille, afin de tirer parti des méthodes d'interaction de configuration, lesquelles sont capables de décrire proprement les états fondamental et excités du système. Nous pouvons ainsi déterminer les géométries qui minimisent l'énergie électronique du système, et ce, pour l'état électronique fondamental $1^1\Sigma^+$ de OH^- (*cf.* fig. 1.a), mais également pour les premiers états excités (*cf.* fig. 1.b).

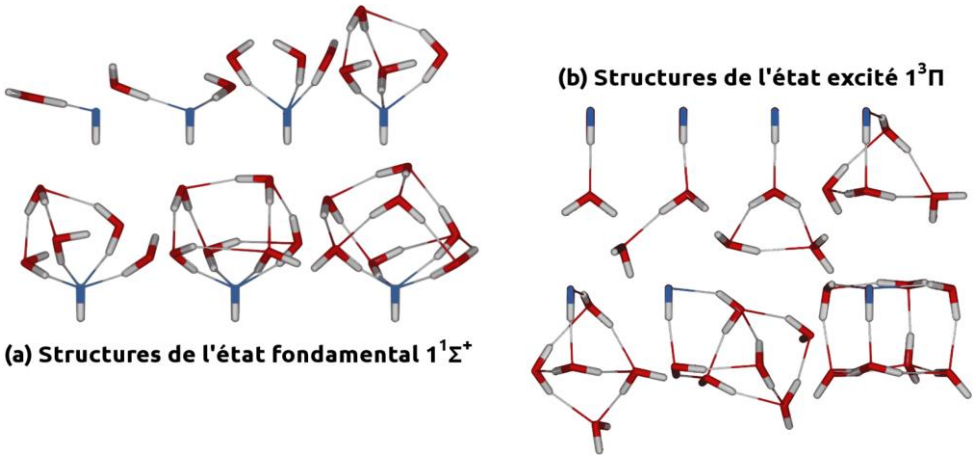


Figure 1 *Géométries d'équilibre des agrégats de* ***O****H*$^-$*(H*$_2$***O****)*$_{n=1-7}$*, avec* ***O****H*$^-$ *dans son état électronique* ***(a)*** *fondamental* $1^1\Sigma^+$ *et* ***(b)*** *excité* $1^3\Pi$*.*

À partir de chaque géométrie, nous calculons les énergies de transition et de détachement vertical, ainsi que les charges atomiques. Nous montrons tout d'abord que 3 molécules d'eau suffisent à stabiliser les premiers états excités, non liés pour l'hydroxyde libre. Notre analyse révèle également que les énergies de transitions, ainsi que la possibilité de transférer la charge vers le solvant, sont fortement corrélées aux motifs structuraux. Certains motifs, présents dans les géométries d'équilibre de l'état excité $1^3\Pi$, font apparaître des couplages entre l'état fondamental et les états excités, et parfois même provoquent l'inversion de leur ordre énergétique. Cette inversion, qui traduit la possibilité de recombinaison non-radiative, nous permet de dégager un scénario probable pour la recombinaison de l'hydroxyde en solution aqueuse.

Influence de la chiralité au sein de polyphénylalanines

V. Lepère[1], D. Scuderi[2], A.L. Simon[3], F. Chirot[4], K. Le Barbu-Debus[1], Luke Mac Aleese[3], A. Zehnacker[1], P. Dugourd[3] et C. Clavaguera[5]

[1] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay IMSO, UMR8214 du CNRS, Univ Paris-Sud, 91405, Orsay Cedex ;*
[2] *Laboratoire de Chimie Physique LCP, UMR8000 du CNRS, Univ. Paris-Sud, 91405, Orsay Cedex ;*
[3] *Institut Lumière Matière ILM, UMR5306 du CNRS, Univ. Lyon 1, 69100, Villeurbanne ;*
[4] *Institut des Sciences Analytiques ISA, UMR5280 du CNRS, Univ. Lyon 1, 69100, Villeurbanne ;*
[5] *Laboratoire des Mécanismes Réactionnels DCMR, UMR7651 du CNRS, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau Cedex.*

Les polyphénylalanines telles que les diphénylalanines et les tétraphénylalanines présentent plusieurs centres chiraux que nous pouvons moduler en L ou en D pour étudier leurs propriétés. Nous nous intéressons particulièrement à l'influence de la configuration absolue des différents centres chiraux sur la géométrie tridimensionnelle des peptides isotactiques ou syndiotactiques. Pour comprendre, entre autres, le réseau de liaisons hydrogène, nous avons réalisé des expériences de photodissociation multi-photonique infrarouge IRMPD. Les polyphénylalanines isolées protonées ou sodiées sont produites dans une source Electrospray et sont étudiées par IRMPD dans la région 1000-2000 cm^{-1} en utilisant un laser à électrons libres CLIO ou dans la région 2800-3800 cm^{-1} en utilisant un OPO/OPA, tous deux couplés soit à un piège de Paul[1] (Esquire Bruker 3000+) modifié soit à un spectromètre de masse FT-ICR[2]. En plus de ces informations sur les interactions faibles, nous avons mené des expériences de mobilité ionique (collaboration ILM de Lyon[3]) sur les systèmes protonés ou sodiés donnant accès à des informations sur la taille générale de ces systèmes. En parallèle, nous étudions ces mêmes molécules sous forme neutres refroidies en jet supersonique par spectroscopies électroniques et vibrationnelles[4]. Les molécules sont produites intactes en phase gazeuse par ablation laser[5]. Enfin, en complément de ces expériences, des calculs ab-initio[5] sont menés pour identifier les structures les plus stables pour ces systèmes et identifier les différentes bandes vibrationnelles observées que ce soit pour les polyphénylalanines chargées ou neutres.

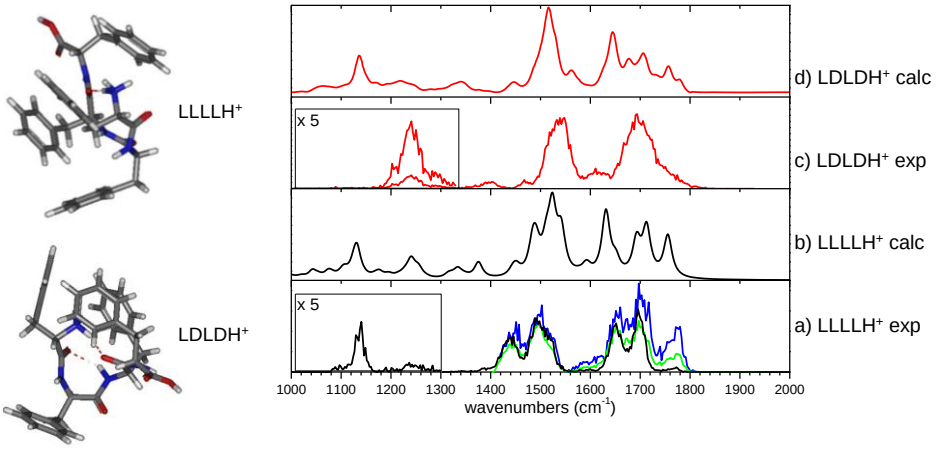


Figure - *Structures calculées les plus stables et spectres calculés et expérimentaux dans la région des empreintes digitales des tétraphénylalanines protonées iso ou syndio-tactique.*

[1] Mac Aleese, L.; Simon, A.; McMahon, T. B.; Ortega, J. M.; Scuderi, D.; Lemaire, J.; Maitre, P. *International Journal of Mass Spectrometry* **2006**, *249*, 14.
[2] Bakker, J. M.; Besson, T.; Lemaire, J.; Scuderi, D.; Maitre, P. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 13415.
[3] Albrieux, F.; Calvo, F.; Chirot, F.; Vorobyev, A.; Tsybin, Y. O.; Lepere, V.; Antoine, R.; Lemoine, J.; Dugourd, P. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6888.
[4] Chakraborty, A.; Guchhait, N.; Le Barbu-Debus, K.; Mahjoub, A.; Lepère, V.; Zehnacker-Rentien, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 9354.
[5] Sen, A.; Lepere, V.; Le Barbu-Debus, K.; Zehnacker, A. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3559.

Photochimie interfaciale atmosphérique

C. George

Université de Lyon 1, Lyon, F-69626, France; CNRS, UMR5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69626, France

Comprendre… pour mieux décrire… l'atmosphère. L'atmosphère est un milieu complexe qui est loin d'être parfaitement homogène. En effet elle contient, en de faibles quantités, de la matière condensée (liquide ou solide) qui peut influencer à la fois le bilan radiatif et la composition chimique. L'impact sur le bilan radiatif a fait (et fait toujours) l'objet de nombreux travaux tandis que l'identification du rôle chimique des aérosols est bien plus récente. En effet, la diversité de type d'aérosols couplée à l'incroyable complexité chimique de la troposphère fait que de nombreux nouveaux chemins réactionnels deviennent possibles. Ainsi nos travaux sont reliés à la physico-chimie et à la (photo)chimie hétérogène troposphérique.

Nous avons étudié l'impact de ces processus photochimiques sur la croissance des aérosols. Nos travaux suggèrent une nouvelle voie, potentiellement importante, de croissance de la masse et de la taille des aérosols, pouvant expliquer la différence observée entre mesures de terrains et modèles. Cette voie suggère des modifications profondes quant à notre compréhension de la chimie des aérosols organiques ultrafins.

Il est courant de présenter les aérosols atmosphériques comme étant un des objets dont l'état des connaissances est le moins abouti (par opposition, par exemple, à la chimie homogène en phase gazeuse). Cette observation est encore plus vraie pour les aérosols organiques. En effet, il existe pour la troposphère, une forte différence entre les concentrations massiques mesurées sur le terrain et les résultats de simulations numériques. En effet, en fonction de l'âge photochimique d'une masse d'air contenant de tels aérosols (qui sont ubiquistes), une différence de plusieurs ordres de grandeur peut être observée. Dès lors, une évidence s'impose : certains processus affectant la taille et donc la masse des aérosols sont manquants dans nos connaissances actuelles.

Nous avons utilisé un tube à écoulement à aérosols dans lequel des aérosols organiques synthétiques contenant des substances humiques, des acides dicarboxyliques et du nitrate d'ammonium (mélange supposé être, un tant soit peu, représentatif d'émissions de feux de biomasse) étant exposé à un gaz volatil à de très faibles concentrations (ppbv) en l'absence de tout oxydant gazeux. Dans l'obscurité et comme cela fut attendu, rien de fut observé et les particules sont stables (tant en nombre, qu'en taille, qu'en masse). Par contre, dès que les particules furent illuminées avec une lumière simulant le proche UV atmosphérique, une croissance nette des particules fut observée (toujours sans la présence d'oxydants gazeux). Nous expliquons cette observation par la génération de radicaux dans et à la surface des aérosols par la présence de processus photoinduits impliquant les substances humiques. De tels processus sont susceptibles de produire différents types de radicaux comme OH, NO3, des radicaux organiques, etc… et l'ensemble de ces derniers peuvent réagir avec de nombreux gaz (dont le limonène) créant ainsi un puits efficace pour ces gaz dans la phase particulaire. Ce puits créant ensuite un terme source en ce qui concerne la composition des particules qui en sera modifié en taille et en masse, mais pas en nombre qui restera constant. Ainsi, ce processus affecte uniquement la croissance des particules.

Ainsi, bien que l'atmosphère soit un milieu oxydant, qui dégrade la plupart des polluants et possède donc un caractère « auto-épurant », l'existence de réactions photoinduites est réelle et introduit par son caractère spécifique la possibilité de nouveaux chemins réactionnels allant quelque peu à l'encontre de nos connaissances actuelles. Tout cela souligne que de réels progrès fondamentaux doivent encore être faits avant de pouvoir simuler pleinement et avec précision l'évolution de notre système atmosphérique. Au-delà des implications scientifiques importantes de cette découverte, des applications pour accélérer le nettoyage de l'atmosphère à l'aide de surfaces exposées au soleil peuvent être envisagées, de tels processus pouvant également se produire à la surface du bâti en milieu urbain.

Etude par dynamique moléculaire d'aérosols marins

J. Lovrić[1], S. Briquez[1] , D. Duflot[1], M. Monnerville[1], B .Pouilly[1], et C. Toubin[1]

[1] *Laboratoire PhLAM, UMR CNRS 8523, Université de Lille, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex-France*

Les aérosols marins sont omniprésents dans la troposphère et leur impact sur le climat, la qualité de l'air et donc sur la santé est très important [1]. Les sels marins représentent la fraction la plus importante d'aérosols émis dans la troposphère, environ 10^9 T/year [2]. Au cours de leur formation, ces particules d'aérosols marins acquièrent une couche de surfactants organiques. Parmi ces derniers, les acides gras sont les plus représentés, et l'acide palmitique le plus abondant [3]. La présence et l'organisation moléculaire de ce film organique à la surface des particules d'aérosols marins déterminent fortement les propriétés, physiques, chimiques et optiques de ces aérosols.

En complément des expériences de laboratoire, les simulations de dynamique moléculaire peuvent fournir de précieuses informations sur les processus élémentaires se déroulant à la surface de ces aérosols. Nous avons modélisé une surface de NaCl (100) recouverte de molécules d'acide palmitique (AP) avec différents taux de couverture en AP, différentes températures, et différents taux d'humidité. Les simulations de dynamique moléculaires ont été conduites à l'aide du logiciel GROMACS [4], dans l'ensemble NPT.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de la structure de la monocouche AP sur une surface de sel sèche. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux réarrangements orientationnels des molécules au sein de l'adsorbat en fonction du taux de couverture en AP et de la température ("fusion orientationnelle").

Nous avons ensuite pris en compte l'effet d'une humidité croissante, par ajout de molécules d'eau, sur l'organisation du film d'acide gras à la surface du sel. Nous avons pu notamment mettre en évidence l'existence d'ilots structurés d'acide palmitique (Figure 1). La présence de ces ilots a été observée dans des expériences récentes sur l'acide stéarique recouvrant des surfaces de sels [5]. Les conséquences de cette structuration sur la réactivité chimique de molécules ou radicaux d'intérêt atmosphérique seront discutées.

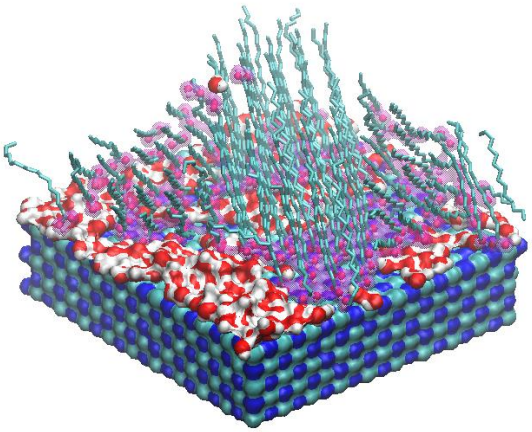


Figure 1 *Instantané extrait d'une simulation de dynamique moléculaire d'acides palmitiques adsorbés sur une surface de sel en présence d'eau (T=300K).*

Ce travail a bénéficié d'une aide Investissements d'Avenir du Labex CaPPA (ANR-10-LABX-005).

[1] Boucher, O., et al , 5th Assessment Report IPCC (2013)
[2] Finlayson-Pitts, B. J., Chem. Rev.**103**, 4801–4822 (2003)
[3] Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura K., Nojiri, Y. Suzuki, K., J. Geophys. Res **107** (D17), 4325 (2002)
[4] http://www.gromacs.org/
[5] Sobanska, S. , PCCP, à paraître (2015)

Preservation of nucleic acids structural motifs in gas phase

M. Porrini[1,2], V. D'Atri[1,2], F. Rosu[3] and V. Gabelica[1,2]

[1] *Univ. Bordeaux, IECB, ARNA laboratory, F-33600 Pessac, France;*

[2]*ARNA, U869 du INSERM, ARN : Regulation Naturelle et Artificielle, F-33000 Bordeaux, France;*

[3]*CNRS UMS 3033, IECB, University of Bordeaux, F-33600 Pessac, France.*

Native mass spectrometry (MS) experiments, exploiting the gentle desolvation operated with electrospray ionization (ESI), allow one to investigate biomolecules in gas phase, by preserving non covalent interactions upon solvent removal. When native MS is coupled with ion mobility MS (IM-MS) and molecular modelling techniques, it turns out to be an efficient method that complements the structural biologists toolbox. In order to exploit this combination of techniques, the user has to make sure that control and understanding on putative conformational changes the analytes might undergo can be achieved.

Bowers and co-workers, using IM-MS and electrospraying poly $d(CG)_n$ from non physiological solutions [1, 2], have seen that for n<4 the double strands are rather globular, while for n>4 the double strands tends to adopt the A-form (which is the DNA most stable form in anhydrous environments). On the other hand, in 2003, when IM-MS experiments were not yet conducted on nucleic acids, Orozco and co-workers carried out computational studies on DNA duplexes, concluding that the solution salient features are generally retained once transferred *in vacuo* [3].

Here we made a step ahead by studying dodecameric nucleic acids bearing different sequences, with native ESI-MS, IM-MS and molecular modelling. The major difference from previous studies is that we sprayed the analytes from physiological solutions (100 or 150 mM aqueous NH_4OAc) and we then interpreted and resolved ESI- and IM- MS data with the help of molecular modelling approaches. We see that the most abundant species all bear a -5 net charge and they undergo a substantial compaction which is not compatible with the preservation of the solution structural properties seen by Orozco. Moreover, our duplexes in gas phase, produced from physiological buffer, are much more compact than those reported previously, which carried higher charge density and were produced from non-physiological buffer.

Making use of a workflow developed in our laboratory [4] and exploiting biased and unbiased molecular dynamics (MD) simulations in solution and gas phase, we could achieve such compact species only by « zipping » the major groove of duplexes with the formation of hydrogen bonds between the backbone protonated phosphate groups. These very compact species are stable in gas phase up to 1 μs simulation time. Furthermore, running gas phase unbiased MD simulations from a theoretical A-form of the duplexes under investigation, values of collision cross sections much closer to the experiments could be obtained than with the B-form. These results are in agreement with Bowers' outcomes, and we believe that any discrepancy could be ascribed to the difference in the sample solution conditions, which were the physiological ones in our experiments.

[1] Baker E.S. & Bowers M.T., J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 18, 1188 (2007)
[2] Gidden J., Ferzoco A., Baker E.S. & Bowers M.T., J. Am. Chem. Soc. 126, 15132 (2004)
[3] Rueda M., Kalko S.G., Luque F.J. & Orozco M., J. Am. Chem. Soc., 125, 8007 (2003)
[4] D'Atri V., Porrini M., Rosu F. & Gabelica V., J. Mass Spectrom., *in press* (2015).

X-ray spectroscopy as a tool to enlighten the growth of Van der Waals nanoparticles in a supersonic jet

L. Bernard Carlsson, C. Prigent, E. Lamour, S. Macé, J.-P. Rozet, S. Steydli, M. Trassinelli, and D. Vernhet

Sorbonne Universités, UPMC, Institut des NanoSciences de Paris, CNRS-UMR 7588, F-75005 Paris, France.

Since many decades, studies of collisions processes of electrons, photons and heavy particles with matter (from gaseous to solid) are an important tool in physics to understand the internal structure of matter at atomic level (or at nanoscale) as well as at very short time scale (down to fs). For example, recently, pump-probe experiments with IR and XFEL photons allowed probing the morphological structure of an isolated Van der Waals cluster by time resolved imaging [1].

Taking advantage of x-ray spectroscopy, which acts also as a very short time probe, we have investigated the µs temporal structure of the cluster condensation in high density rare gas expansion (supersonic beams). Briefly summarized, we have previously demonstrated that the x-ray emission allows to determine: i) the absolute total atomic density when the cluster jet is submitted to keV electron impact; ii) the relative cluster density profile when interacting with an intense IR femtosecond laser pulse; iii) and finally the free atom density when irradiated by slow highly charged ions. These first experiments led to the determination of a high degree of condensation (close to 100 %) of the clusters in the supersonic beam when using a skimmer [2]. These results have also paved the way towards new questions: what is the temporal evolution of the thermodynamic growing of clusters? What is the saturation time, needed for having stationary flow conditions in the beam, etc. To obtain deeper information on the growth of Van der Waals nanoparticles in a supersonic jet, we performed new experiments with our set-up at the SIMPA facility (French acronym for "Highly Charged Ion facility in Paris") using Ne^{9+} of 90 keV on argon.

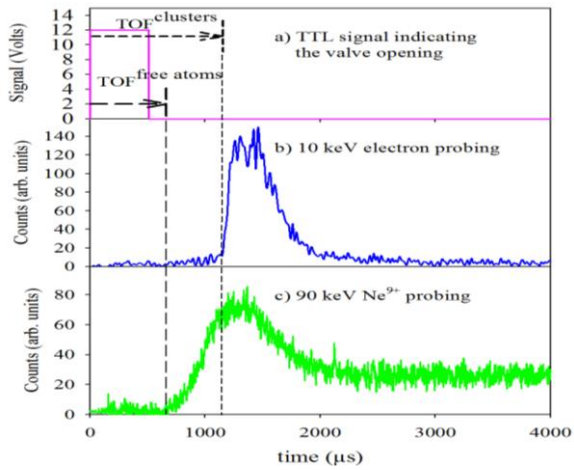


Figure 1. *Preliminary results of temporal clusters' x-ray emission in case of b) 10 keV electrons and c) 90 keV Ne^{9+} ions.*

Figure 1 shows a comparison of the temporal x-ray signal when the supersonic jet interacts with 10 keV electrons and Ne^{9+} ions for a backing pressure of around 20 bar upstream a conical nozzle with a 300 µm aperture diameter and using a skimmer of 500 µm. Clearly, the x-ray signal starts before with highly charged ions (HCI) compared to electron impact. It is a clear signature of the high sensitivity of HCI to probe very low free atomic density when the cluster begins growing, i.e. at a time scale that is not reachable with "traditional" techniques (like optical measurements). More systematic measurements are under progress and a complete set of results varying the cluster size will be presented during the conference. They will provide new insights on the thermodynamics of a supersonic beam and on the cluster formation.

[1] T. Möller et al., PRL 108 (2012) 245005

[2] M. Trassinelli et al., J.Phys. Conf. Ser 388 (2012) 082009

Etude cinétique des premières étapes de l'agrégation de l'eau à basse température

V. Roussel,[1] M. Capron,[1] J. Bourgalais,[1], A. Benidard,[1] L. Biennier,[1] A. Jasper,[2] S. Klippenstein[3] and S. D. Le Picard[1]

[1] *IPR, UMR6251 du CNRS, Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes 1, 263 av. Général Leclerc, 35042, Rennes Cedex – France ;*

[2] *Sandia National Laboratories, California, P.O. Box 969 Livermore, CA 94551-0969 – USA;*

[3] *ANL, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439 – USA;*

L'eau est présente dans un très grand nombre d'environnements, qu'elle soit sous forme moléculaire, d'agrégats, liquide ou encore solide. Elle a donc été largement étudiée dans différents domaines de la physique et de la chimie, soit pour elle-même, soit comme un système modèle permettant de mieux appréhender des cas plus complexes. Ainsi, l'étude des premières étapes de l'agrégation de l'eau présente un intérêt en physique atmosphérique, où le dimère d'eau, par exemple, est supposé jouer un rôle dans le bilan radiatif terrestre. D'un point de vue fondamental, l'étude de la formation de ces système faiblement liés que constituent ces agrégats de type van der Waals peut apporter des informations plus générales sur ce type d'édifice. Pour la première fois, une expérience en CRESU couplée à une technique de spectrométrie de masse a permis de suivre l'évolution temporelle d'une distribution d'agrégats d'eau à basse température (entre 23 et 80 K). La figure 1 présente une partie des résultats obtenus à 36 K. Les données expérimentales, couplées à la détermination théorique des coefficients de vitesse des premières étapes d'agrégation de l'eau réalisé par S. Klippenstein, nous ont permis de modéliser la cinétique de formation des premières tailles d'agrégats dans nos conditions.

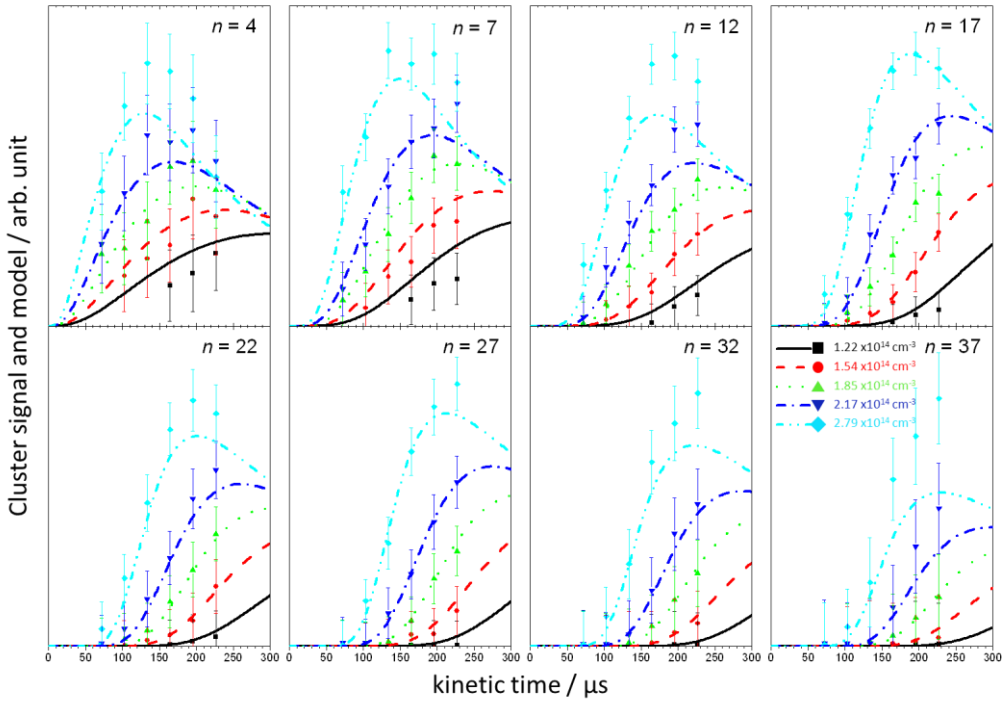


Figure 1 *Cinétique de formation d'agrégats d'eau contenant entre 4 et 37 molécules à 36K : Expérience et modélisation pour différentes concentrations initiales de monomères d'eau.*

Ultrafast Dynamics of Carboxy-Hemoglobin: Two-dimensional Infrared spectroscopy experiments and simulations

Cyril Falvo[1], *Louis Daniault*[2], *Thibault Vieille*[2], *Vincent Kemlin*[2], *Jean-Christophe Lambry*[2], *Christoph Meier*[3], *Marten Vos*[2], *Adeline Bonvalet*[2], *and Manuel Joffre*[2]

[1]*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Univ Paris-Sud, CNRS UMR 8214, 91405 Orsay,France*
[2]*Laboratoire d'Optique et Biosciences, Ecole Polytechnique, CNRS UMR 7645, INSERM U1182, 91128 Palaiseau, France*
[3]*Laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité, IRSAMC, Université Paul Sabatier, CNRS UMR 5589, 31062 Toulouse, France*

Understanding the structure and dynamics of proteins is an important research challenge that needs to be addressed in order to understand their physiological function. The development of two-dimensional IR spectroscopy (2D-IR) in the past decade has allowed for the study of the real-time dynamics of proteins from femtosecond to picosecond timescales [1]. Hemoproteins are important in physiology because they are responsible for transport and storage of oxygen. Hemoproteins-CO complex have been widely studied in the past, both experimentally and theoretically as a probe of the Hemoproteins dynamics. In particular, it is known that carboxy-myoglobin (MbCO) exhibits complex dynamics with inter-conversion between different sub-states [2]. Fewer spectroscopic studies have been performed to resolve the dynamics of the carboxy-hemoglobin (HbCO), which is known to have different dynamics than the more frequently studied MbCO [3].

Here, we present high-resolution 2D-IR measurements of HbCO as well as detailed simulations based on a semi-classical model. The model describes directly the fluctuations of the potential energy surface (PES) originating from the electrostatic environment and the heme group, and was previously used to simulate vibrational ladder climbing and coherent control experiments [4,5,6]. The agreement between theory and experiment is achieved without using any adjustable parameters and demonstrates the model contains the correct description for understanding the protein internal dynamics. Our simulations show the strong effect of the distal histidine through a hydrogen bond, which is responsible for the slow decay of the frequency-frequency correlation function.

[1] Kim, Y. S., and Hochstrasser, R. M.. J. Phys. Chem. B, 113, 8231-8251 (2009).
[2] Bagchi, S., Thorpe, D. G., Thorpe, I. F., Voth, G. A. and Fayer, M. D., J. Phys. Chem. B, 114, 17187-17193 (2010).
[3] Massari, A. M., Finkelstein, I. J., and Fayer, M. D., J. Am. Chem. Soc., 128, 3990-3997 (2006).
[4] Falvo, C. and Meier, C., J. Chem. Phys. 134, 214106 (2011).
[5] Falvo, C., Debnath, A., and Meier, C., J. Chem. Phys., 138, 145101 (2013).
[6] Debnath, A., Falvo, C., and Meier, C. J. Phys. Chem. A, 117, 12884-12888 (2013).

Quand l'AFM rencontre l'infraRouge

A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, R. Rebois et D. Onidas

Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000 du CNRS, Université Parsi-Sud,, 91405, Orsay Cedex – France

Le principal avantage de la spectroscopie infrarouge est de pouvoir sonder les vibrations et rotations moléculaires des composés organiques pour leur identification. Le potentiel des applications s'étend de la recherche fondamentale en chimie à la recherche appliquée en milieu industriel comme l'agronomie (contrôle de qualité des aliments, ..) en passant par le diagnostique médical (analyse des tissus cancéreux, identification des micro-organismes). L'association de la microscopie avec la spectroscopie IR est devenu un outil extrêmement puissant et a permis de faire de l'analyse chimique à l'échelle micrométrique. L'inconvénient majeur de la technique est sa limitation en résolution qui ne permet pas d'étudier des échantillons plus petits que quelques microns. Pour répondre à ce manque d'outil analytique, nous avons développé, au sein du laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud, une nouvelle technique (AFMIR, brevet US11/803421), basée sur la détection mécanique de l'effet photothermique induit par l'absorption, pour être capable d'obtenir des spectres IR utilisables et interprétables [1,2,3,4]. Ce système est maintenant commercialisé par la société Anasys Instruments (Californie, USA) qui propose un dispositif performant, permettant de réaliser des spectres infrarouge entre 4000 et 1000 cm^{-1} avec une largeur spectrale de 5-8 cm^{-1}, tout en ayant une résolution spatiale d'une dizaine de nanomètres [5]. L'exposé comportera deux parties :

- la première partie, donnera une description de la technique AFM-IR et de ses différentes modalités de fonctionnement ainsi que des récents développements pouvant mener à la résolution nanométrique.
- la seconde partie présentera plusieurs applications notamment l'étude de la production de biopolyméres dans certains microorganismes, l'imagerie cellulaire de sondes bimodales exogènes et la caractérisation à l'échelle nanométrique de biomatériaux [6,7,8].

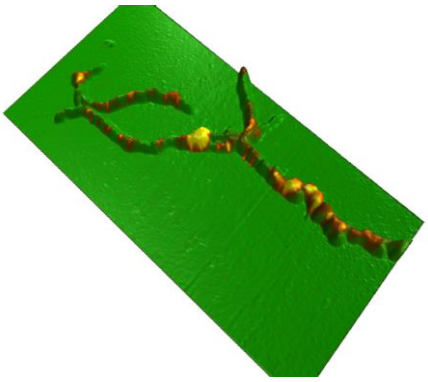


Figure 1 *: Image AFMIR d'un filament de bactérie Streptomyces. La topographie est donnée par l'image 3D et l'absorption chimique de la bande carbonyle de l'ester (1740 cm^{-1}) est donnée par le code couleur vert-jaune. On distingue nettement en jaune la présence de vésicules de triacylglycérol (seul composé possédant une bande d'absorption à 1740cm^{-1}) .*

[1] A.Dazzi et al., ***Opt. Lett.***, Vol. 30, Issue 18, 2388-2390 (2005).
[2] A. Dazzi et al., ***J. Appl. Phys.*** 107, 124519 (2010).
[3] C. Mayet et al., ***Analyst*** 135, 2540-2545 (2010).
[4] C. Policar et al., ***Angewandte Chemie International Edition***,Vol 50, Issue 4, 860–864, (2011).
[5] A.Dazzi et al., ***Appl. Spectrosc.***, vol. 66, N°12, 1365-1384 (2012).
[6] S. Clede et al., ***Analyst***, 138, 5627 (2013).
[7] Ariane Deniset-Besseau et al., ***J. Phys. Chem. Lett.***, 5 (4), pp 654–658 (2014).
[8] A. Dazzi et al., ***International Journal of Pharmaceutics*** vol.484, Issues 1–2, pp. 109–114 (2015).

Thermographie par méthodes optiques sur microgouttelettes chargées générées par Electrospray. Corrélation entre la Taille et la Température

Antonin Soleilhac,[a] Xavier Dagany,[a] Philippe Dugourd,[a] Marion Girod[b] and Rodolphe Antoine[a]

[a]*Institut lumière matière, UMR5306 Université Claude Bernard Lyon1-CNRS.* [b]*Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS-Université Lyon1, Université de Lyon 69622 Villeurbanne cedex, France.*

Les sources electrospray ESI sont devenues un outil incontournable en spectrométrie de masse, et présentent une thermodynamique riche mais cependant encore mal comprise. Il s'agit dans cette étude de réaliser une thermographie par méthodes optiques permettant de mesurer la température des gouttelettes et de corréler les changements de températures aux changements de taille des gouttelettes micrométriques le long de la plume ESI.

Une source ESI, commerciale Agilent Jetstream, produisant un spray de gouttelettes confinée par des gaz chauffés à haute température a été étudiée. La température des gouttelettes a été déterminée par ratiométrie LIF à l'aide de colorants thermosensibles (Rhodamines). Ces résultats ont été comparés avec une seconde technique basée sur une mesure résolue en temps de la durée de vie de fluorescence du tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate. Ces deux méthodes ont donné des profils en température similaires, cependant, la mesure résolue en temps est plus précise et plus sensible. Un réchauffement moyen (avec ΔT ~10 K) le long de la plume de l'életrospray a pu être mis en évidence malgré une diminution significative de la taille des gouttelettes. Cette augmentation de température indique que la conduction thermique entre le gaz chauffant et le solvant est prédominante et a des effets plus importants que l'effet de refroidissement attendu lors de l'évaporation des gouttelettes. Les données expérimentales ainsi obtenues ont pu être comparées avec un modèle d'évaporation contrôlé par diffusion corrélant l'évolution de la taille et de la température de gouttelette en cours d'évaporation.

Les outils développés dans ce travail seront transposés pour la caractérisation d'une source aérosol nouvellement installée sur l'expérience SOPHIA au CELIA (Bordeaux). Son couplage permettra de faire interagir un faisceau laser de forte fluence avec un jet de nanoparticules issues d'une source aérosol. La caractérisation de cette source se fera, entre autres, par méthode optique (diffusion de Mie) pour déterminer la taille des gouttelettes produites.

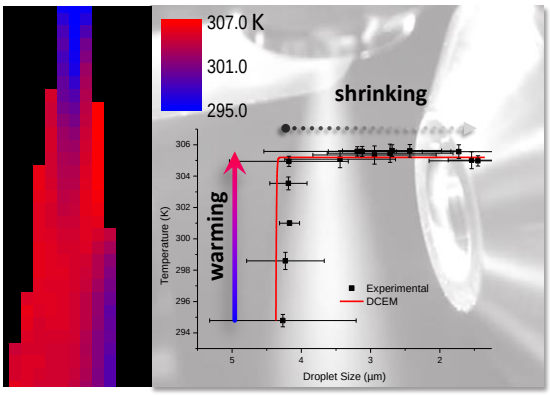


Figure 1 : *(Gauche) Profil en température de la plume d'une source Electrospray*

(Droite) Corrélation entre la température et la taille des gouttelettes le long de la plume

Etude par dynamique moléculaire de la recombinaison de H et CO à la surface de clusters d'eau

K. Korchagina[1], J. Cu ny[1] et F. Spiegelman[1]

[1] *LCPQ, UMR5626 du CNRS, Université Paul Sabatier - Bat. 3R1b4, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09*, France.

Le radical HCO joue un rôle important dans les processus atmosphériques ainsi que dans les réactions chimiques se produisant dans le milieu interstellaire [1-3]. Dans ce dernier, la formation de ce radical à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone est une étape clef de la formation de composés organiques oxygénés tel que le formaldehyde et le methanol [4]. Les nuages moléculaires et grains de poussières froids étant principalement constitués d'un mélange de H_2O, CO et CO_2, il a été proposé que le processus d'hydrogénation de CO se produise à la surface de ces grains[3,5].

L'objectif de ce travail est d'étudier da la formation de HCO à la surface d'agrégats d'eau CO-$(H_2O)_n$ (n=5,10,15,20) par des approches de dynamique moléculaire. Dans une première étape, nous présenterons la paramétrisation d'un potentiel SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding) pour les systèmes H_2O-H_2O, H-CO, H_2O-CO, validée par comparaison avec des données structurelles et énergétiques obtenues avec l'approche MP2 / 6-311 ++ G (d, p). La surface d'énergie potentielle des agrégats CO-$(H_2O)_n$ a été explorée en utilisant la technique MDPT (Molecular Dynamics Parallel-Tempering) couplée à des optimisations de géométrie locales pour caractériser les principaux minima globaux et locaux. Nous présenterons ensuite la manière dont nous avons propagé des trajectoires dans l'emsemble micro-canonique pour comprendre la recombinaison et les modes de réaction de H avec CO.

Enfin nous présenterons l'analyse de ces trajectoires. En l'état, elles semblent indiquer que la probabilité de formation de HCO sur la surface diminue avec l'augmentation de la taille d'agrégat. De plus, nous observons pour des petites tailles de cluster tel que $(H_2O)_n$ (n=5) que le radical formé a une probabilité importante de quitter la surface après sa formation. Pour les plus gros clusters, nous constatons que le radical HCO formé n'est pas stable. À condition que H et CO interagissent en configuration linéaire, le processus le plus probable est une dissociation immédiate à la suite de laquelle l'atome d'hydrogène et la molécule du monoxyde de carbone restent fixés à la surface du clusters d'eau.

[1] Yeung E. & Moore B., J. Chem. Phys. 58, 3988 (1973)
[2] Sappey A. & Crosley D., J. Chem. Phys. 93, 7601 (1990)
[3] Garrod R., Widicus Weaver S., Herbst E., Astrophys. J. 682, 283 (2008)
[4] Woon D., J. Chem. Phys. 105, 9921 (1996)
[5] Peters P., Duflot D., Wiesenfeld L., Toubin C., J. Chem. Phys. 139, 164310 (2013)

Dynamique de relaxation électronique d'un atome métallique déposé sur agrégat d'argon

S. Awali[1,2], L. Poisson[1], B. Soep[1], J.-M. Mestdagh[1], M. Ben El Hadj Rhouma[2], J. Douady[3], B. Gervais[3]

[1]*Laboratoire Francis Perrin, URA2453, IRAMIS/LIDyL Bât 522, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France*

[2] *EMIR, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs, Monastir, Tunisie*

[3] *CIMAP, UMR CEA-CNRS-ENSICAEN-UCBN 6252 BP 5133, F-14070 Caen, Cedex 05, France*

Le but de ce travail est d'étudier le comportement d'un atome métallique soumis à une excitation électronique lorsqu'il est dans un environnement confiné. Cette étude a été conduite en combinant une approche théorique et expérimentale. Nous nous sommes focalisés sur la dynamique d'un atome de potassium ou de baryum déposé sur un agrégat constitué de quelques centaines d'atomes d'argon. Nous avons utilisé la technique REMPI afin de déterminer la position expérimentale des bandes d'absorptions atomiques perturbées par l'agrégat. Nous avons ainsi observé une bande ∏ et une bande ∑ associées aux premiers états excité de l'atomes en interaction avec l'agrégat et pu accéder à l'environnement final de l'atome en fonction de l'énergie du photon d'excitation[1]. Cette étude spectroscopique a été complété par une étude dynamique pompe/sonde utilisant un laser femtoseconde accordable qui nous a permis d'accéder à la dynamique de relaxation résolue en temps de l'atome excité dans différentes bandes. Nous avons ainsi pu observer des différences notables de comportement entre le baryum et le potassium lors d'excitation dans la bande ∑.

Nous avons réalisé une modélisation théorique pour l'atome de potassium. Cette démarche associe des calculs d'énergie potentielle, des explorations Monte Carlo des surfaces d'énergie potentielle et des simulations de dynamique moléculaire non-adiabatiques [2]

[1] S.Awali, L. Poisson, B. Soep, M.-A. Gaveau, M. Briant, C. Pothier, J.-M. Mestdagh, M. Ben E. Rhoum, M. Hochlaf, V. Mazet, S. Faisan. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 516-526

[2] J. Douady, B. Gervais, S. Awali, L.Poisson, B. Soep, J.-M. Mestdagh ; accepted to J. Phys. Chem. A

Etude des complexes coronène / eau par spectroscopie IRTF en matrice cryogénique

J. Noble[1], A. Moudens[2], C. Aupetit[1] et J. Mascetti[1]

[1] *ISM, UMR5255 du CNRS, Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex – France ;*

[2]*LERMA, UMR8112, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex – France*

Les PAH (polycycles aromatiques hydrocarbonés) sont des macromolécules organiques présentant un intérêt astrophysique depuis la découverte des bandes d'émission AIB (Aromatic Interstellar Bands) observées entre 3 et 15 µm, et attribuées aux modes de vibration de PAH, qui, après absorption du rayonnement UV des étoiles, émettent dans l'infrarouge (IR). Toutefois, aucune molécule PAH spécifique n'a été identifiée et de nombreuses espèces (PAH neutres, ionisés, hydrogénés, substitués, complexés) sont étudiées et proposées. D'autre part, au sein des nuages moléculaires du milieu interstellaire (MIS), les espèces gazeuses se condensent sur les grains de poussière et de glace où elles évoluent par des processus thermiques et photochimiques pour former des molécules complexes. Les spectroscopies IRTF et UV-visible, associées à la technique des matrices cryogéniques, sont des outils précieux pour étudier la composition de ces glaces et ont permis d'identifier des molécules et de comprendre leur formation. Nous avons ainsi étudié la photo-réactivité de PAH piégés dans des glaces d'eau amorphes et mis en évidence la formation de quinones, de diols et de cétones par irradiation UV-visible du coronène (Figure 1) et du pyrène [1, 2]. Afin d'identifier les espèces intermédiaires formées au cours de ces réactions, nous étudions par spectroscopie IRTF la formation de complexes coronène$(H_2O)_n$, (n=1 à 6) dans des matrices cryogéniques d'argon et leur photo-réactivité sous irradiation UV.

Les spectres expérimentaux sont comparés aux spectres théoriques obtenus par des méthodes SCC-DFTB (self-consistent charge density functional based tight-binding) pour les complexes PAH$(H_2O)_x$ (x=1,2) [3] et par des méthodes combinées orbitale/champ de force SCC-DFTB/FF prenant en compte l'influence de l'environnement matriciel pour les agrégats d'eau [4].

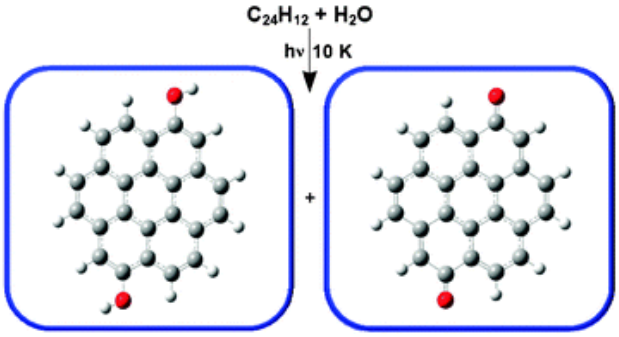


Figure 1 : produits de photo-oxydation obtenus par irradiation UV du coronène dans la glace

Référence :

[1] Guennoun Z., Aupetit C., Mascetti J., PCCP, 13, 7340 (2011)
[2] Guennoun Z., Aupetit C., Mascetti J., J.Phys.Chem. A, 115, 1844 (2011)
[3] Simon A., Rapacioli M., Mascetti J., Spiegelman F., PCCP, 14, 6771 (2012)
[4] Simon A., Iftner C., Mascetti J., Spiegelman F., J.Phys.Chem. A, 119, 2449 (2015)
Ces recherches sont soutenues par le GDR EMIE et par l'ANR (PARCS – ANR-13-BS08-0005-01)

Résumés des affiches
A01 – A38

N°	Titre de l'affiche
A1	Metastable protonated species produced By UV-Induced photofragmentation: Protonated Cinchonidine
A2	Nano-thermodynamique d'agrégats de Fer par potentiel réactif et exploration Monte Carlo
A3	Simulations à l'échelle atomique pour l'étude de l'interaction des pesticides avec la matière minérale du sol
A4	Structures and IR spectral signatures of hydrocarbon nanoparticles
A5	Exploring hydrocarbons condensation in Titan's atmosphere
A6	Natural photostability of the biomolecules: toward a gas phase modeling approach of the excited states deactivation
A7	Gold nanoparticle electron and photon emissions after X-ray absorption
A8	Déformation moléculaire dans des solides cryogéniques sondée par dynamique vibrationnelle
A9	Un nouveau dispositif combinant irradiation laser, spectrométrie par mobilité ionique en tandem et spectrométrie de masse
A10	Modélisation de la spectroscopie infrarouge de peptides et d'ions micro-hydratés à l'aide de champs de forces polarisables : développements et applications
A11	Relaxation électronique résolue à l'échelle femtoseconde par dichroïsme circulaire de photoélectrons
A12	Etude des Agrégats d'Eau et de la Glace Amorphe D'eau. Des Etudes en Matrice Cryogénique jusqu'au Solide Cryogénique
A13	Spectroscopie de paires d'ions d'intérêt biologique en phase gazeuse
A14	A computational study of free-energy profiles in gas-phase hydrocarbonated molecules
A15	Excitation vibrationnelle et relaxation d'énergie de solutés organiques dans des matrices d'argon : simulations DFT-MD de ces processus
A16	Etude préliminaire de la dynamique de solvatation de OH-(H2O)n après photo-excitation
A17	Structure électronique de radicaux cations obtenus par réduction en phase gazeuse
A18	Simulations DFT-MD des processus de 'kinetic trapping' conduisant à la formation de clusters de plus haute énergie
A19	Dimère Ca_2 déposé sur des agrégats mixtes hélium/xénon : étude en fluorescence induite par laser
A20	Effets du couplage spin-orbite sur la dynamique de relaxation d'alcalins photo-excités sur des surfaces d'argon
A21	Compétition entre interactions cation-anion et cation-π dans une paire d'ions neutre : quel accord entre spectroscopie et calculs DFT-D ?
A22	Etude de chemins de synthèse possibles du formamide en milieu interstellaire à l'aide de simulations de dynamiques moléculaires
A23	Detection de molecule geante
A24	Développement d'une source d'ions pour l'étude des dommages induits sur des biomolécules en phase native
A25	Modélisation de la réactivité de molécules d'Hydrocarbures Aromatiques Carbonées à la surface de la glace pour la chimie interstellaire et atmosphérique
A26	Etats excités des hydroxy pyridines protonées et leurs dimères
A27	Hydratation du sulfate dans des nano-gouttelettes
A28	Conformational study of DL- and LL-diphenylalanine molecule in the gas-phase
A29	Caractérisation d'un faisceau moléculaire pulsé
A30	Propriétés de systèmes moléculaires d'intérêt biologique en phase gazeuse et processus physico-chimiques radio-induits
A31	Towards solid-liquid phase transition probing of metallic nanoparticles at XFEL facilities
A32	Absorption d'agrégats fullerène-alcalins
A33	Simulations de dynamique moléculaire d'agrégats mixtes acide organique-eau
A34	Caractérisation par spectroscopie IRMPD de modifications oxydatives induites sur des résidus d'acides aminés
A35	Détermination de l'énergie de liaison métal-ligand au sein des complexes biomimétiques
A36	Modélisation de systèmes moléculaires en matrice d'argon par une approche mixte Density Functional Tight-Binding/Champ de Force
A37	Interaction ion – dipôle induit et temps de fragmentation
A38	Effets de taille sur les propriétés physiques d'agrégats métalliques

Metastable protonated species produced By UV-Induced photofragmentation: Protonated Cinchonidine

I. Alata(1) , V. Lepere(1), D. Scuderi(2), K. Le Barbu-Debus(1), A. Zehnacker-Rentien(1)

1) ISMO, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Centre universitaire d'Orsay, Bât 210, 91405 ORSAY CEDEX
2) LCP, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris-Sud, Bâtiments 349-350-207a-201P2, 91 405 Orsay Cedex – France

A metastable protonated cinchona alkaloid was produced in the gas phase by UV-Induced photofragmentation (UVPD) of a protonated dimer in an ion trap [1]. The obtained protonation site is not accessible by classical protonation ways. Protonation of Cinchonidine produced by UVPD occurs on the quinoline aromatic ring (Figure 1), in contrast with protonation observed by collision-induced dissociation (CID) of the dimer or protonated monomer coming directly from ESI source [2]. Infrared multiphoton dissociation spectrum (IRMPD) has been obtained and compared by DFT calculations to elaborate the structure and protonation site on the molecule.

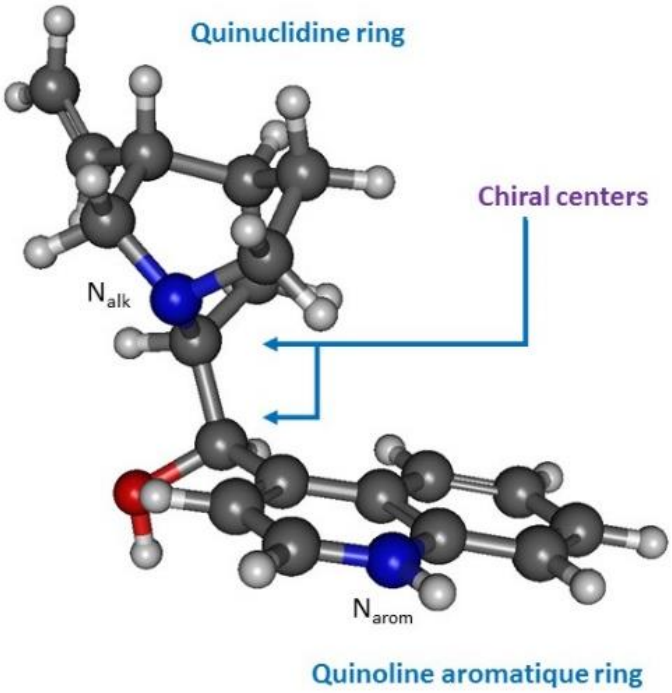


Figure 1: Protonated Cinchonidine where the protonation occurs on the aromatic ring.

References

[1] Scuderi, D., Lepere, V., Piani, G., Bouchet, A. & Zehnacker-Rentien, A. Structural characterization of the UV-induced fragmentation products in an ion trap by infrared multiple photon dissociation spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **5,** 56–61 (2014).

[2] Scuderi, D., Le Barbu-Debus, K. & Zehnacker, a. The role of weak hydrogen bonds in chiral recognition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13,** 17916 (2011).

Nano-thermodynamique d'agrégats de Fer par potentiel réactif et exploration Monte Carlo

Christian ANGELIE, Jean-Maïk SOUDAN

Laboratoire Francis Perrin, LIDyL, URA 2453, DSM-IRAMIS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

L'étude de la thermodynamique d'agrégats de fer pur représentés par un potentiel analytique apte à décrire les configurations réactives des atomes a été poursuivie. Le potentiel utilisé a été mis au point dans le laboratoire et est appelé c-EAM (corrected EAM) [1]. Il consiste en une approximation du potentiel MEAM du fer développé dans le groupe de Daw et Baskes [2] qui dépend de façon complexe des distances, angles et de coefficients d'écrantage entre atomes. Notre potentiel garde sous forme approximée une dépendance angulaire et calcule exactement par un processus de tri rapide les coefficients d'écrantage. Le temps de calcul du déplacement d'un atome est asymptotiquement indépendant du nombre d'atomes de l'agrégat. Notre potentiel c-EAM approxime le potentiel MEAM à 2-3 meV/at, quel que soit le nombre d'atomes ou l'énergie, et dans une exploration Monte Carlo (MC) avec un atome déplacé à la fois, l'on atteint typiquement 700 millions de pas MC/jour sur un PC. La méthode MC utilisée est un algorithme d'histogrammes plats mis au point dans le laboratoire, appelé *« cartographie-σ »* qui avait d'abord été testé sur un simple potentiel de paires de type Rydberg [3]. Les méthodes d'histogrammes plats fournissent directement la densité d'états $g(E)$ en fonction de l'énergie potentielle, d'où se déduisent toutes les grandeurs thermodynamiques. Elles autorisent une circulation du point MC sur des intervalles larges facilitant le passage des barrières de transition pour mieux atteindre l'ergodisme. Dans notre méthode, $g(E)$ est représentée par un paramètre sans dimension $\sigma(E)$ très sensible au potentiel moyen perçu par les atomes et qui permet l'identification des transitions de phase. On constate certains comportement universels : pour $E \Rightarrow 0$, $\sigma(E) \Rightarrow \sigma_h$ qui est la valeur harmonique du fond du bassin et est une valeur finie proportionnelle au nombre d'atomes; dans la zone transition solide-liquide, $\sigma(E)$ croît rapidement ; puis $\sigma(E)$ atteint un plateau dans la zone liquide et enfin décroît vers zéro dans la zone gazeuse. Ce paramètre permet également de dresser de façon rapide une première carte $\sigma(E)$ en une série discrète de points. Une première étude thermodynamique détaillée avec les outils précédents a permis d'obtenir la transition de phase de fusion en fonction de la taille d'agrégats de fer de 76, 180, 432, 1224 et 2452 atomes, soit de 6 à 19 Å de rayon [1]. Ceci a mis en évidence une loi de Pawlow $T_f(R)$ avec une dépendance en 1/R en fonction du rayon de l'agrégat. L'extrapolation donne $T_f(\infty) = 1940 \pm 50$ K, ce qui se compare favorablement à la valeur expérimentale du cristal infini : $T_f(\infty) = 1811$ K. montre la qualité du potentiel pour représenter la thermodynamique du fer. Notre méthode MC révèle toutefois une difficulté à établir l'ergodisme dans la zone solide au-dessous d'une énergie correspondant environ à la moitié de l'énergie de transition solide-liquide. Par la même, le minimum absolu n'est pas atteint, mais seulement un minimum local correspondant à un état localement structuré, mais semi-amorphe à longue distance. Par ailleurs, au-dessus de 1000 atomes, des phénomènes d'hystérésis permettent seulement d'encadrer la transition solide-liquide, quoique avec précision. L'étude de la zone solide a été approfondie en examinant les structures icosaèdriques correspondant à 13, 55, 147 et 309 atomes. A 13 et 55 atomes, il a été montré que la structure icosaèdrique est bien le minimum absolu qui peut-être atteint réversiblement depuis la zone liquide. La méthode MC actuelle ne permet pas de revenir du liquide vers la structure icosaèdrique à 147 et 309 atomes, l'agrégat se piégeant dans une structure semi-amorphe d'énergie plus élevée. Des modifications de notre méthode MC sont à l'étude pour atteindre l'ergodisme dans la zone solide. La combinaison des techniques d'histogrammes plats et celles d'échange de répliques [4] est une piste envisagée. L'examen du paramètre $\sigma(E)$ révèle des variations souvent surprenantes et fortement dépendantes du nombre d'atomes de l'agrégat, qui n'avaient pas été observés avec un potentiel de Rydberg. Dans le bas de la zone solide, $\sigma(E)$ peut décroître ou non au dessous de σ_h puis croître rapidement et former un pic étroit proche de l'origine avant de décroître vers le seuil de la transition solide-liquide. Ces variations sont à relier au potentiel moyen perçu par chaque atome et sont en cours d'analyse.

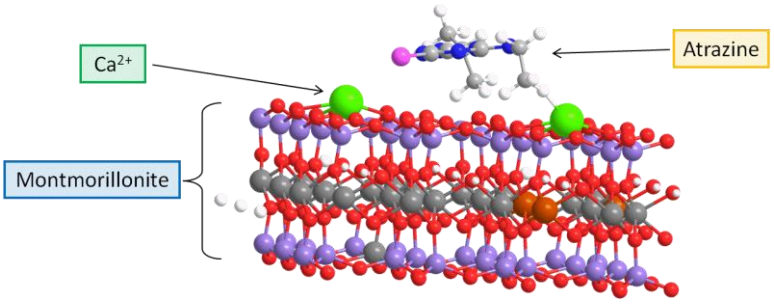
Références :

[1] Basire M., Soudan J. M. & Angelié C., J. Chem. Phys. **141**, 104304 (2014).
[2] Lee B. J. et al., Phys. Rev. B **64**, 184102 (2001).
[3] Soudan J. M. et al., J. Chem. Phys. **135**, 144109 (2011).
[4] Poulain P. et al., Phys. Rev. E **73**, 056704 (2006).

Simulations à l'échelle atomique pour l'étude de l'interaction des pesticides avec la matière minérale du sol

Fabienne Bessac[a,b,c], Magali Benoit[d], Nathalie Tarrat[d], Bastien Belzunces[b,c], Sophie Hoyau[b,c]

[a]Université de Toulouse ; INPT ; Ecole d'Ingénieurs de Purpan ; Equipe DINA (Dynamique des INtrants dans les Agroécosystèmes) ; 75, voie du TOEC, BP 57611, F-31076 Toulouse Cedex 03, France ; [b]Université de Toulouse ; UPS ; IRSAMC ; Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques ; 118, route de Narbonne ; F-31062 Toulouse, France ; [c]CNRS (UMR 5626) ; F-31062 Toulouse, France ; [d]CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - CNRS (UPR 8011) Groupe MC2, 29 rue Jeanne Marvig ; F-31055 Toulouse, France ; e-mail: fabienne.bessac@purpan.fr



Quand un pesticide est appliqué au champ, une fraction plus ou moins grande atteint le sol en fonction de plusieurs facteurs. Ces facteurs sont soit inhérents au produit : sa fonction et son mode d'application (herbicides, fongicides, fertilisants….), ses propriétés physico-chimiques (volatilité, solubilité…) ; soit indépendant comme le temps lors de l'application. Les substances qui atteignent le sol rencontrent les quatre composants essentiels du sol : sa partie minérale (ou inorganique), la solution du sol (eau, macromolécules organiques solubles et ions), la fraction organique (macromolécules insolubles et bactéries) et sa partie gazeuse (essentiellement de l'air). Les proportions relatives de ces quatre composants varient avec le type de sol et les conditions climatiques.

Nous avons, tout d'abord, étudié l'atrazine, un herbicide chimique comportant un groupement triazine. Cet herbicide a été modélisé en interaction avec des cations échangeables du sol Na^+ et Ca^{2+} à l'aide de la DFT (fonctionnelle B3LYP), la théorie des perturbations Moller-Plesset (MP2), la méthode Couple Cluster (CCSD(T)) et les interactions de Configurations (CISD) en Orbitales Localisées.

Dans une deuxième partie, nous avons commencé à modéliser la partie minérale du sol par une surface d'argile. L'argile sélectionnée est une Montmorillonite, principale constituant des argiles gonflantes. En agriculture, leurs caractéristiques sont appréciées car elles limitent l'irrigation artificielle en augmentant les réserves d'eau libres d'un sol cultivé.

Une montmorillonite est constituée de feuillets eux-mêmes formés de trois couches : une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres formés par les atomes d'oxygène. Un tiers des positions octaédriques est occupé par un ion Al^{3+}, les autres sont vides. Les positions tétraédriques sont toutes occupées par un cation Si^{4+}. Naturellement, des substitutions sont possibles dans chaque couche : Al^{3+} peut être substitué par Mg^{2+} et Si^{4+} par Al^{3+}. Les substitutions sont plus nombreuses dans la couche d'octaèdre. Le déficit de charge résultant de ces substitutions est compensé par l'ajout de cations dans l'espace inter-feuillets. Nous avons construit la montmorillonite à partir de la pyrophyllite en considérant seulement les substitutions majoritaires (couche octaèdre). Ainsi, nous avons étudié l'interaction de l'atrazine avec la surface de montmorillonite en présence de cations Ca^{2+}. Pour décrire correctement la surface, des calculs de DFT périodique en ondes planes ont été effectués.

Remerciements: Ce travail a été effectué en utilisant les ressources du CALMIP et du CINES.

[1] F. Bessac, S. Hoyau, Computational and Theoretical Chemistry **1022** (2013) 6.
[2] P. Clausen, W. Andreoni, A. Curioni, E. Hughes, C. J. G. Plummer, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 12293.
[3] F. Bessac, S. Hoyau, Computational and Theoretical Chemistry **966** (2011) 284.
[4] N. Ben Amor, F. Bessac, S. Hoyau, D. Maynau, J. Chem. Phys. **135** (2011) 014101.

Structures and IR spectral signatures of hydrocarbon nanoparticles

M. Bonnin[1], A. Gamboa[1], C. Falvo[1], F. Calvo[2], T. Pino[1] & P. Parneix[1]

[1]ISMO, UMR 8214 du CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Bât. 210 Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex
[2]LIPhy, UMR 5588 du CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, 140 Avenue de la Physique – BP 87, 38402 St Martin d'Hères

The mid-IR emission of many lines of sight in the Interstellar Medium (ISM) displays Aromatic Infrared Bands (AIBs) commonly attributed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) ([1,2]). Identifying AIB carriers would allow for a clearer view of carbon matter evolution in the ISM.
We intend to compare AIBs with theoretically derived IR spectra of astro-PAHs and hydrocarbon nanoparticles. In this work, we have examined annealed amorphous molecular systems containing a few tens of carbon atoms to achieve a better understanding of AIB carriers and their involvement in carbon dust life cycle.

60 or 100 atoms are initially placed randomly in a spherical box and parallel tempering Monte-Carlo simulations [3] are carried out between 1500 K and 3000 K using the semi-empirical AIREBO potential [4]. Along the simulations, molecular structures are characterized with various order parameters such as amount and size of molecular fragments or carbon hybridization distributions. The evolution of the structural organization is analyzed as a function of temperature and chemical composition (C/H ratio).
Generated structures typically contain one molecular fragment exhibiting carbon rings of 5 and 6 C-atoms and aliphatic chains (see Figure 1). The aromatic content of the fragments decreases as the temperature increases. Smaller fragments are also sometimes formed and consist in isolated H-atoms, C-H radicals, ethylene and acetylene molecules.

IR spectra are derived from structurally selected systems through tight-binding calculations performed at equilibrium geometries. The sensitivity of simulated IR spectra to structural patterns will be discussed.

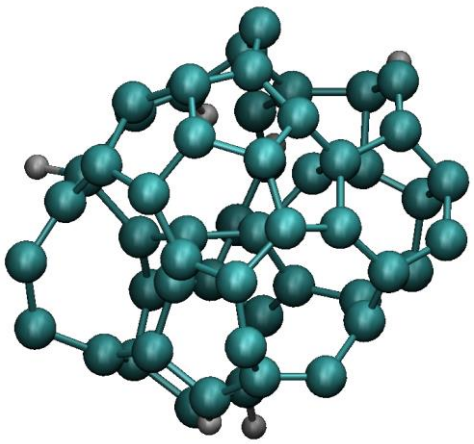


Figure 1 Typical molecular structure obtained at 1500 K for 60 atoms containing 10% Hydrogen from one random initial condition.

[1] Léger, A. & Puget, J.L., 1984, A&A, **137** :L5-L8
[2] Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M. & Barker, J.R., 1985, ApJ, **290 :**L25-L28
[3] Earl, D.J. & Deem, M.W., 2005, PCCP, **7**:3910-3916
[4] Stuart, S.J., Tutein, A.B. & Harrison, J.A., 2001, J Chem Phys, **112**:6472-6486

Exploring hydrocarbons condensation in Titan's atmosphere

J. Bourgalais[1], M. Capron[1], L. Biennier[1] and S. D. Le Picard[1]

[1] *Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS 6251, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France*

Titan's atmosphere has a complex photochemistry initiated by the dissociation of its two most abundant components which are nitrogen (N_2) and methane (CH_4). A myriad of hydrocarbons and nitriles are then produced in the upper atmosphere such as propane, hydrogen cyanide, butane, acetylene[1]… These species are suspected to take part in the production of the characteristic haze present in its atmosphere[2]. However, the pathways leading to the formation of haze aerosols are still not well understood.

Our aim is to study in the laboratory the kinetics of the first steps of condensation of these hydrocarbons to bridge the lack of the literature on the first steps of the kinetics of nucleation for hydrocarbons. In the past, several studies in the laboratory have been investigated on the dimerization of pyrene ($C_{16}H_{10}$)[3] and anthracene ($C_{14}H_{10}$)[4] over the 50-300K temperature range.

First experimental kinetics study of the dimerization of propane (C_3H_8) and ethane (C_2H_6) has been carried out using the CRESU technique[5] coupled with an electron gun and a TOF-MS for the detection of the species. Temperature range and densities over which small clusters are formed and preliminary values of bimolecular rate coefficients will be presented.

Références

[1] D. Cordier et al., The Astr. Journ., 707 : L128 L131,2009.
[2] J.H. Waite, Jr., D.T. Young, et al., The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere, Science, 316 (2007) 870-875.
[3] H. Sabbah, L. Biennier, et al., Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization, Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (2010) 2962-2967.
[4] L. Biennier, H. Sabbah, et al. Insights into the role of polycyclic aromatic hydrocarbon condensation in haze formation in Jupiter's atmosphere, Astronomy & Astrophysics, 532 (2011).
[5] Rowe, B. R., Dupeyrat, G., Marquette, J. B., & Gaucherel, P. 1984, J Chem Phys, 80, 4915

Natural photostability of the biomolecules: toward a gas phase modeling approach of the excited states deactivation.

BRENNER Valérie[1,2]; LOQUAIS Yohan[1,2]; DUPUY Mi-Song[1,2] ; GLOAGUEN Eric[2,1] ; TARDIVEL Benjamin[1,2]; MONS Michel[1,2]

[1]LIDyL, CEA DSM/IRAMIS, CEA Saclay, Bât 522, 91191 Gif-sur-Yvette, France
[2]LFP URA 2453, CNRS INC&INP, CEA Saclay, Bât 522, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Following UV absorption, many **biomolecular systems** are endowed with mechanisms of **excited-states deactivation** that ensure their **photochemical stability**. These (ultra)fast processes are thought to provide an efficient way to dissipate the electronic energy in excess into vibration, avoiding then structural damages which could affect their biological function. One of the major goals of our research is to investigate dynamics of biologically relevant molecular systems by an original innovative **multi-step multi-level** computational strategy in order to document the **basic physical phenomena** controlling the **lifetime** of excited states, highlighting the **link between electronic dynamics and structure**. This **strategy** allows to both characterize the first low-lying excited states of bio-relevant systems and model efficiently their potential energy surfaces, using, first, **non-adiabatic dynamic simulations** (NA-TDDFT) to provide hints about the critical motions that drive the deactivation, which will then be **investigated at a better level** with two families of methods: i) the **standard coupled cluster** singles and doubles method (CC2) and ii) a **original multireference wavefunctions** method, i.e. the selected complete active space singles and doubles configuration interaction method (CAS-SDCI) in localized orbitals.

This **computational strategy** backed up by **key conformation-selective gas phase experiments** carried out in our team at several timescales (nano- and picosecond regimes) highlights for the first time on capped monopeptides the **quenching properties** of the **primary amide group** (through its $n\pi^*$ excited state) along with the effect of vibrational energy that facilitates access to the conical intersection area.[1,2] This strategy is now being extended to larger model peptide chain[3,4] as well as to monohydrated model peptide chain. In this context, emphasis will be put first (i) on the test of recent advances in the TDDFT framework, i.e. the development of the **range-separated hybrid functionals**, which improve accuracy on charge transfer (CT) and Rydberg situations while maintaining good quality for local excitations and second (ii) on the validation and calibration of the CC2 method for bio-relevant systems from comparison with the CAS-SDCI in localized orbitals method.

[1] M. Mališ, Y. Loquais, Y, E. Gloaguen, E., H. S. Biswal, F. Piuzzi, B. Tardivel, B, V. Brenner, M. Broquier, C. Jouvet, M. Mons, N. Došlić, I. Ljubić, I., *J. Am. Chem. Soc.* 134(2012) 20340.
[2] M. Mališ, Y. Loquais, Y, E. Gloaguen, C. Jouvet, V. Brenner, M. Mons, I. Ljubić, N. Došlić, *PCCP* 16 (2014) 2285.
[3] Y. Loquais, E. Gloaguen, M. Alauddin, V. Brenner, B. Tardivel, M. Mons *PCCP* 16 (2014) 22192.
[4]Y. Loquais, E. Gloaguen, S. Habka, V. Vaquero-Vara, V. Brenner, B. Tardivel and M. Mons, J. Phys. Chem. A, DOI: 10.1021/jp509494c

Gold nanoparticle electron and photon emissions after X-ray absorption

R.Casta[1], J-P.Champeaux[1], M.Sence[1], P.Moretto-Capelle[1] et P.Cafarelli[1]

[1] *LCAR - UMR 5589 IRSAMC Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne 31062 Toulouse, France.*

Gold nanoparticle have been increasingly used as radiosensitizer for cancer therapy in the last years and a lot of experimental work has been devoted to explaining why they effectively enhance the effect of radiotherapy treatments but the answer to this question remains elusive. Nevertheless, it seems that nanoparticle electron and photon emissions play a major role in the radiosensitization process: the absorption by the nanoparticles of the radiotherapy photon energy and its re-emission in the form of electrons and/or photons of lower energies causing damages to the cancerous cells is one the most admitted theories.

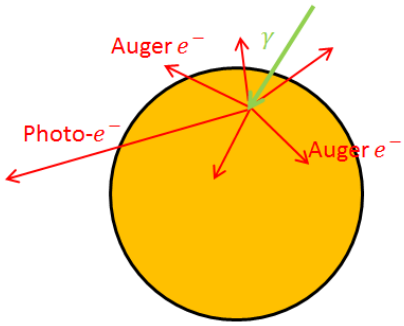


Figure 1 *Electron emission of nanoparticle irradiated by X-ray photon (schematic diagram).*

One of the key features to understand this radiosensitizing effect is the energy spectra of the electrons and photons from the gold nanoparticles. To do so, we present both experimental and theoretical studies : from the experimental point of view, we performed X-ray spectroscopy experiments on a commercial XPS apparatus but also on our home-made XPS allowing to reach the 1-10eV energy range. From the theoretical point of view, we present a model developed to evaluate nanoparticle photon and electron emission from Auger transition rates, stopping power and photoionisation subshell cross-sections.

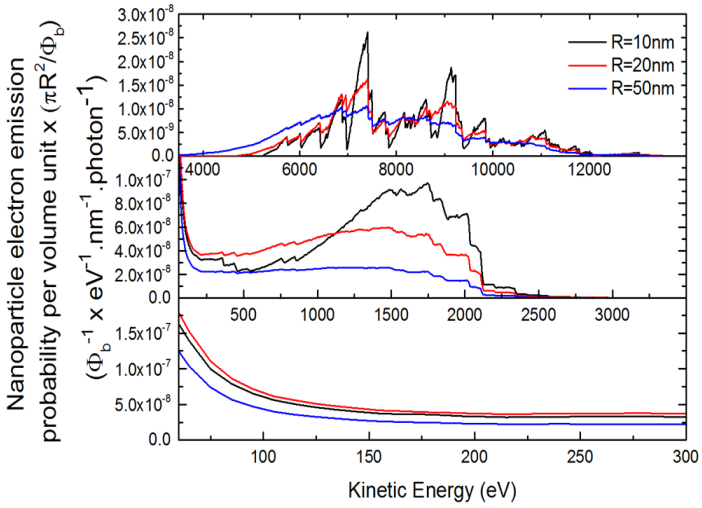


Figure 2 *Example of electron emission spectra obtained with our theoretical model for three gold nanoparticles with different sizes and irradiated by 60keV X-ray photons*

[1] R. Casta at al 2014 J.Nanoparticle Res. 16:2348.
[2] R. Casta at al 2014 J.Nanoparticle Res. 16:2480.
[3] R. Casta at al 2015 J.Nanoparticle Res. 17:3.

Déformation moléculaire dans des solides cryogéniques sondée par dynamique vibrationnelle

W. Chin[1], R. Thon[1,2], D. Chamma[1], J.-P. Galaup[3] et C. Crépin[1]

[1] ISMO, UMR8214 du CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud, Bât. 210 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex – France ; [2]CNRS DR4, Gif-sur-Yvette – France ; [3]LAC, UMR9188 du CNRS, Laboratoire Aimé Cotton, Université Paris-Sud, Bât. 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex – France.

L'étude de la dynamique vibrationnelle permet de sonder finement les effets d'environnement sur les processus moléculaires dans l'état électronique fondamental. Les expériences d'écho de photon IR, où 3 impulsions fs IR interagissent successivement avec la molécule, donnent ainsi accès aux phénomènes de déphasage et de relaxation vibrationnelle, qui témoignent des interactions au sein de la molécule et entre celle-ci et son environnement [1,2]. C'est ainsi que les modes d'élongation CO des complexes organométalliques $W(CO)_6$ (hexacarbonyle de tungstène) et $Fe(CO)_5$ (pentacarbonyle de fer) piégés dans des solides cryogéniques sont utilisés pour étudier l'influence de la matrice hôte sur la dynamique vibrationnelle [3].

Dans le cas de $W(CO)_6$, le mode d'élongation CO a constitué une façon originale de suivre la transition de phase du méthane solide (~20K) qui se reflète sur la dynamique vibrationnelle : évolution du temps de déphasage avec la température, présence d'une composante courte dans les signaux de relaxation de population au-dessus de la transition de phase. Dans le cas de $Fe(CO)_5$ piégé en matrice d'azote (Figure 1) deux modes CO sont excités de façon cohérente. Comme pour $W(CO)_6$, les signaux d'écho de photon montrent des phénomènes de déphasage couplés à la matrice hôte. Ils révèlent également la présence de processus de transfert entre modes.

Ces études de dynamique vibrationnelle montrent que différents processus ayant lieu à l'échelle de la dizaine de ps peuvent être séparés et identifiés grâce à la technique d'écho de photon IR. Les signaux d'écho de photon permettent également une attribution très précise des bandes vibrationnelles en termes de sites de piégeage dans la matrice.

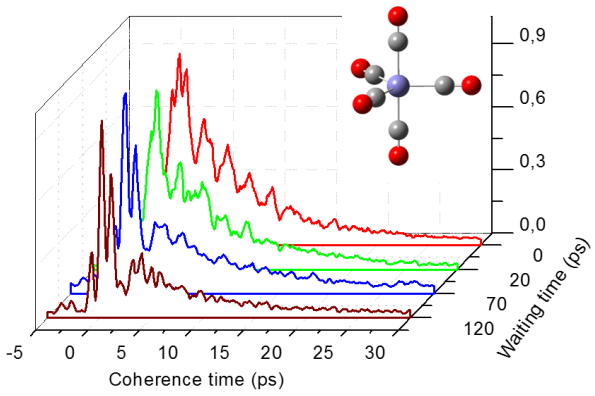


Figure 1 *Evolution du signal d'échos de photon stimulés de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20K.*

[1] M. Broquier, C. Crépin, H. Dubost, J.-P. Galaup, Chem. Phys. **341,** 207 (2007)
[2] R. Thon, W. Chin, J.-P. Galaup, A. Ouvrard, B. Bourguignon, C. Crépin, J. Phys. Chem. A 117, 8145 (2013)
[3] R. Thon, thèse de doctorat de l'Université Paris Sud.

Un nouveau dispositif combinant irradiation laser, spectrométrie par mobilité ionique en tandem et spectrométrie de masse

A.-L. Simon[1], C.-M. Choi[1], F. Chirot[2] et P. Dugourd[1]

[1] ILM, UMR5306 CNRS, Université de Lyon, Université Lyon 1, 5 rue de la Doua, 69100, Villeurbanne – France ;

[2] ISA, UMR5280 CNRS, Université de Lyon, Université Lyon 1, ENS Lyon, 5 rue de la Doua, 69100, Villeurbanne – France.

La spectrométrie par mobilité ionique permet de séparer des ions de conformations différentes à travers la mesure de leur vitesse de diffusion dans un gaz tampon sous l'influence d'un faible champ électrique. La détermination de la section efficace pour les collisions ion-gaz dans ces conditions fournit en outre des informations sur la structure adoptée par les ions.[1] Ces informations restent cependant souvent insuffisantes et peuvent être utilement complétées par des mesures de spectroscopie d'action, également réalisées en phase gazeuse.[2] Il apparait donc intéressant de combiner ces deux types de mesures dans un même instrument. Il n'existe cependant que de rares exemples d'un tel couplage, consistant la plus part du temps de réaliser une mesure de spectroscopie d'action après sélection par mobilité ionique.[3] A notre connaissance, un seul dispositif a été décrit qui permet d'utiliser la mobilité ionique comme sonde de changements de conformation induits par laser.[4]

Nous avons mis au point un nouveau dispositif expérimental autorisant une combinaison plus souple entre spectroscopie d'action et spectrométrie par mobilité ionique. Ce dispositif combine deux cellules de mobilité en tandem couplées à un spectromètre de masse haute résolution. Un laser peut être injecté colinéairement au faisceau d'ions, ce qui permet une irradiation à différentes étapes de l'analyse. En particulier, il est possible d'exciter des ions préalablement sélectionnés en conformation dans la première cellule, puis d'étudier la structure des espèces photoinduites lors d'une seconde analyse par mobilité ionique avant une mesure de leur rapport masse sur charge.

Nous présenterons les caractéristiques de ce dispositif original, ainsi que les premiers résultats obtenus pour des ions produits par photo-détachement d'électrons après sélection par mobilité ionique.

[1] Clemmer, D. E. & Jarrold, M. F, J. Mass Spectrom. 32, 577–592 (1997).

[2] Poully, J. C. et al., Int. J. Mass Spectrom. 297, 28–35 (2010).

[3] Fromherz, R., Ganteför, G. & Shvartsburg, A. A., Phys. Rev. Lett. 89, 083001 (2002); Vonderach, M., Ehrler, O. T., Weis, P. & Kappes, M. M., Anal. Chem. 83, 1108–1115 (2011) ; Zucker, S. et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 22, 1477–1485 (2011) ; Papadopoulos, G., Svendsen, A., Boyarkin, O. V. & Rizzo, T. R., Faraday Discuss. 150, 243–255 (2011).

[4] Adamson, B. D., Coughlan, N. J. A., Continetti, R. E. & Bieske, E. J., Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 9540–8 (2013).

Modélisation de la spectroscopie infrarouge de peptides et d'ions micro-hydratés à l'aide de champs de forces polarisables : développements et applications

F. Thaunay[1], F. Calvo[2], G. Ohanessian[1] et C. Clavaguéra[1]

[1] *Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau Cedex – France*
[2] *Laboratoire interdisciplinaire de Physique, CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble – France*

L'interprétation de spectres de vibration infrarouge pour des systèmes flexibles tels que les biomolécules ou les ions micro-hydratés nécessite généralement un recours à la modélisation qui peut devenir l'étape limitante. Le plus souvent, l'attribution des bandes IR à des modes vibrationnels spécifiques est réalisée grâce à des calculs de chimie quantique dans l'approximation harmonique statique. Afin de prendre en compte la température et les effets anharmoniques (décalages de fréquences, élargissement de bandes), des facteurs d'échelle sont généralement utilisés pour mieux se comparer aux valeurs expérimentales. Une autre voie pour inclure les effets d'anharmonicité et de température dans le spectre calculé est d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire. Pour des systèmes flexibles ou de grande taille, il faut pouvoir échantillonner correctement l'espace conformationnel et rendre compte des fluctuations de la conformation dans l'expérience à température finie.

Nous proposons une approche basée sur la dynamique moléculaire classique à l'aide du champ de forces polarisable AMOEBA [1,2]. Grâce à un traitement précis des interactions électrostatiques et à la prise en compte explicite des effets de polarisation, le champ de forces offre une sensibilité importante aux effets d'environnement. Nous développons des outils pour l'exploration de l'espace conformationnel, le calcul des spectres et l'identification des modes de vibration. L'attribution des modes repose sur le couplage entre deux méthodes implémentées dans la suite logicielle TINKER. Les spectres réalisés via la méthode DACF [3] (dipole autocorrelation function) fournissent les fréquences des modes d'intérêt. La méthode DMD [4] (driven molecular dynamics) permet ensuite d'effectuer de courtes simulations en incorporant une force additionnelle, sinusoïdale de pulsation choisie, avec pour finalité de faire résonner un mode précis. Enfin, une nouvelle implémentation des réactions de transfert de proton avec AMOEBA sera présentée.

Des exemples sur des peptides et des ions solvatés illustreront les avantages de cette approche par dynamique moléculaire polarisable mais aussi ses limitations.

[1] P. Ren and J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 5933
[2] J. W. Ponder et al., *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 2549
[3] D. Semrouni, A. Sharma, J. P. Dognon, G. Ohanessian and C. Clavaguéra, *J. Chem. Theory Comput.* (2014)
[4] J. M. Bowman, X. Zhang, A. Brown, *J. Chem. Phys.,* 119, 646 (2003)

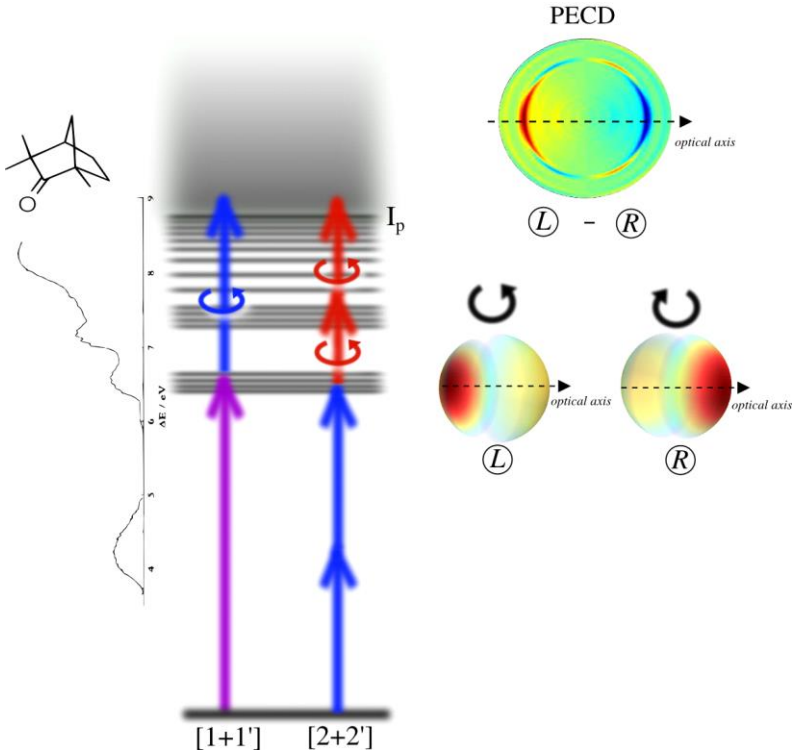
Relaxation électronique résolue à l'échelle femtoseconde par dichroïsme circulaire de photoélectrons

A. Comby[1], S. Beaulieu[1,2], V. Wanie[1,2], B. Pons[1], B. Fabre[1], Y. Mairesse[1] et V. Blanchet[1]

[1] Université de Bordeaux – CNRS – CEA, CELIA, UMR5107, F33405 Talence, France ; [2]INRS-EMT, 1650 Lionel-Boulet Blvd., Varennes, Quebec J3X 1S2, Canada

Le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) est l'asymétrie d'émission des photoélectrons lors de l'ionisation d'espèces chirales par un champ laser circulaire droit ou gauche. Cette asymétrie gauche-droite par rapport à l'axe optique est sensible à la structure moléculaire comme la vibration ou les conformères [1,2]. Ce type d'expérience est généralement réalisée en source VUV, soit en une ionisation en un photon. Il est également possible de les réaliser en régime multiphotonique femtoseconde [3,4].

Dans la présente étude, nous avons utilisé le PECD comme une sonde de la dynamique moléculaire via un montage pompe sonde femtoseconde avec une impulsion sonde de polarisation circulaire. La dynamique étudiée est la relaxation picoseconde des premiers états de Rydberg de la fenchone ($C_{10}H_{16}O$). Cette molécule chirale a un PECD très important de 15 % au seuil d'ionisation (IP=8,6 eV). Ainsi après une excitation à 6.1 eV (200 nm), la molécule est ionisée par un second photon à 3,1eV (400nm) à une énergie totale de 9,2 eV. Nous observons du **PECD dépendant du délai pompe-sonde.** Dans une étude préliminaire, nous observons aussi qu'une signature PECD peut être induite par une impulsion pompe circulaire bien que la polarisation de l'impulsion sonde soit linéaire.



[1] Garcia G A, Nahon L, Daly S and Powis I 2013 Vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light *Nat. Commun.* **4**

[2] Tia M, Cunha de Miranda B, Daly S, Gaie-Levrel F, Garcia G A, Nahon L and Powis I 2014 VUV Photodynamics and Chiral Asymmetry in the Photoionization of Gas Phase Alanine Enantiomers *J. Phys. Chem. A* **118** 2765–79

[3] Lehmann C S, Ram N B, Powis I and Janssen M H M 2013 Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection *J. Chem. Phys.* **139** 234307

[4] Lux C, Wollenhaupt M, Bolze T, Liang Q, Koehler J, Sarpe C and Baumert T 2012 Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses *Angew. Chem.-Int. Ed.* **51** 5001–5

Etude des Agrégats d'Eau et de la Glace Amorphe D'eau. Des Etudes en Matrice Cryogénique jusqu'au Solide Cryogénique

J.A. Noble[1], C. Martin[2], P. Roubin[2], J.P. Perchard[3], et S. Coussan[2]

[1]Institut des Sciences Moléculaires, Bâtiment A12 351 Cours de la Libération 33405 TALENCE cedex;
[2]Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, UMR 7345-CNRS, Aix-Marseille Université, Centre St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20;
[3]Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7075, LADIR (MONARIS, UMR 8233), Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, case courrier 49, F-75252 Paris Cedex 05.

L'étude des agrégats d'eau ramène systématiquement à l'étude plus générale de la liaison hydrogène ou « liaison de la vie ». Cette liaison présente le don d'ubiquité. En effet, elle préside, sur terre, à toute la réactivité en milieu aqueux, d'une importance fondamentale à la vie, mais elle est aussi présente dans les différentes couches atmosphériques, ainsi que dans le milieu interstellaire, principalement sous forme de glace. Cette liaison semble donc être une liaison de choix premier dans toute l'organisation du vivant, et certainement aussi dans l'émergence de celui-ci. En ce qui nous concerne, nous nous intéressons à la photoréactivité infrarouge et parfois UV de ces molécules et agrégats, piégés en matrices cryogéniques et étudiés principalement par spectroscopie FTIR. Dans le cadre de la photoréactivité infrarouge, nous nous intéressons non seulement à l'identification des espèces photoproduites mais aussi aux chemins réactionnels de relaxation vibrationnelle impliqués dans ces phénomènes. Ces phénomènes sont grandement influencés par la nature de l'environnement mais aussi par le nombre et la nature des liaisons hydrogène impliquées. Un exemple parfait de ce type de système, est celui des agrégats d'eau en matrice cryogénique, dont l'étude du comportement sous irradiation sélective IR est un préliminaire extrêmement important pour l'étude de la glace amorphe d'eau. Cette glace présente des liaisons particulières de surface, appelées danglings, capables d'agréger des petites molécules telles que le diazote, le dioxygène, le méthanol … qui peuvent à leur tour réagir et conduire idéalement à des précurseurs d'acides aminés tels que la glycine. Ces danglings présentent, de surcroît, la particularité de s'isomériser également sous irradiation sélective infrarouge. Comme nous le montrerons, ce phénomène est grandement dépendant de l'environnement de ces molécules [1,2].

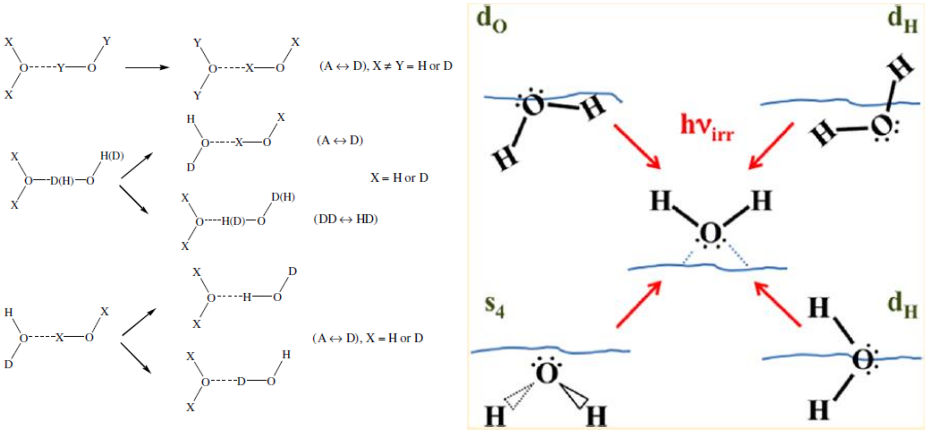


Figure 1 *Basculements photoinduits donneur-accepteur, ponts hydrogène-ponts deutérium, dans le dimère d'eau[1] (à gauche). Basculement photoinduits de molécules de surface dans la glace amorphe d'eau[2] (à droite).*

[1] J.A. Noble, C. Martin, H.J. Fraser, P. Roubin, S. Coussan, Journal of Physical Chemistry Letters, **5**, 826 (2014).
[2]] J.A. Noble, C. Martin, H.J. Fraser, P. Roubin, S. Coussan, Journal of Physical Chemistry C, 118, 20488 (2014)

Spectroscopie de paires d'ions d'intérêt biologique en phase gazeuse

S. Habka[1,2], V. Brenner[2,1], M. Mons[2,1] et E. Gloaguen[1,2]

[1] *CNRS, INP, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France*

[2] *CEA, IRAMIS, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France.*

Une protéine est une biomolécule qui possède très souvent des groupements chargés. La présence d'ions dans l'environnement (surtout Na+ et K+ omniprésents dans le milieu biologique) induit des interactions non covalentes cation-anion formant localement des paires d'ions. Nous nous proposons d'étudier ces interactions dans des paires d'ions modèles isolées en phase gazeuse. [1] Cette approche permet ainsi de documenter l'effet de ces interactions fortes sur la structure biomoléculaire.

L'approche expérimentale consiste à former des complexes « zwitterioniques » non covalents entre les molécules modèles chargées et des contre-ions simples. Elle fait appel à la spectroscopie UV qui se base sur la technique d'ionisation résonante à deux photons (IR2P), ainsi que la spectroscopie IR sélective en conformation en utilisant la technique de double résonance IR/UV. L'étude préliminaire a porté sur un système formé d'une molécule ayant un groupe carboxylate chargé négativement, le phénylacétate (PA-) avec un contre-ion alcalin (M+), modélisant une interaction cation-anion présente à la surface des protéines.

Théoriquement, une exploration de géométrie a été réalisée à l'aide de calculs de chimie quantique au niveau DFT-D (RI-B97-D/dhf-TZVPP), suivis de calculs de fréquences réalisés dans le cadre de l'approximation harmonique. Deux structures possibles ont été trouvées pour la paire d'ions (PA-, M+), illustrant une compétition entre l'interaction cation-anion et l'interaction cation-π (fig. ci-dessous). [2] L'accord entre les calculs de fréquences effectués et les résultats obtenus par spectroscopie IR dans la région des élongations C-O (1200-1700 cm-1) indique que la paire d'ions (PA-, M+) adopte une conformation bidentate (Fig. à gauche) dans le jet moléculaire.

Ces résultats, globalement cohérents, indiquent également la présence d'une d'interaction cation-π de plus en plus forte le long de la série. Ces résultats préliminaires obtenus sur des petits systèmes modèles, ouvre la voie vers l'étude de systèmes biologiquement plus pertinents, comme des dipeptides chargés complexés par des cations alcalins.

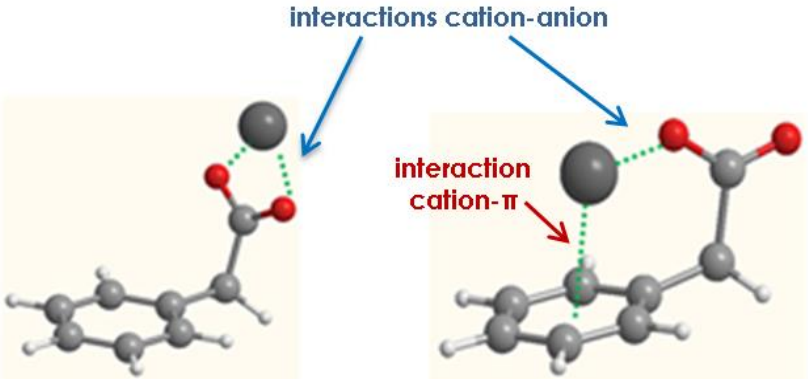


Figure : Les deux conformations les plus stables prédites théoriquement pour (PA^-, Na^+), bidentate (gauche), et monodentate (droite)

[1] R. Cooper, A. M. Zolot, J. A. Boatz, D. P. Sporleder, J. A. Stearns, J. Phys. Chem. A 2013, 117, 12419-12428.
[2] D. A. Dougherty, Science 1996, Vol.271, 5246, 163-168

A computational study of free-energy profiles in gas-phase hydrocarbonated molecules

A. Gamboa[1], S. Cazayus-Claverie[1], C. Falvo[1], F. Calvo[2] and P. Parneix[1]

[1] *ISMO, CNRS UMR 8214, Université Paris Sud, 91405 Orsay (France)*
[2] *LiPHY, CNRS et Université Joseph Fourier, Grenoble (France)*

The AIREBO reactive potential [1] has been used to investigate chemical rearrangements of gas-phase hydrocarbon molecules at finite temperature. Fully anharmonic free-energy profiles have been computed as a function of suitable order parameters from Wang-Landau Monte Carlo simulations [2,3]. Free-energy profiles are of particular importance since they give information on the equilibrium properties as well as the slow chemical timescales that can't be reach from traditional molecular dynamics simulations.

As an example, in this contribution we present the equilibrium properties of butane and bibenzyl molecules along the dihedral angle as a reaction coordinate which connect the cis and trans conformations. In the case of bibenzyl molecule, the strong effect of anharmonicity have been highlighted from measured IR spectra recorded at room temperature [4]. The free-energy profiles inferred from our approach confirm the general importance of anharmonicities in these systems.

The same theoretical approach framework has been employed to describe aromatic ring closure in phenylbutadiene ($C_{10}H_{10}$), which has been recently studied experimentally by Sebree *et al.* [5] following radiative excitation. In this case, the chemical equilibrium along the pathway connecting phenyl-butadiene to di-hydro naphthalene has been simulated at different temperatures using the appropriate carbon-carbon distance as the order parameter, and the resulting free-energy profiles are shown in Figure 1.

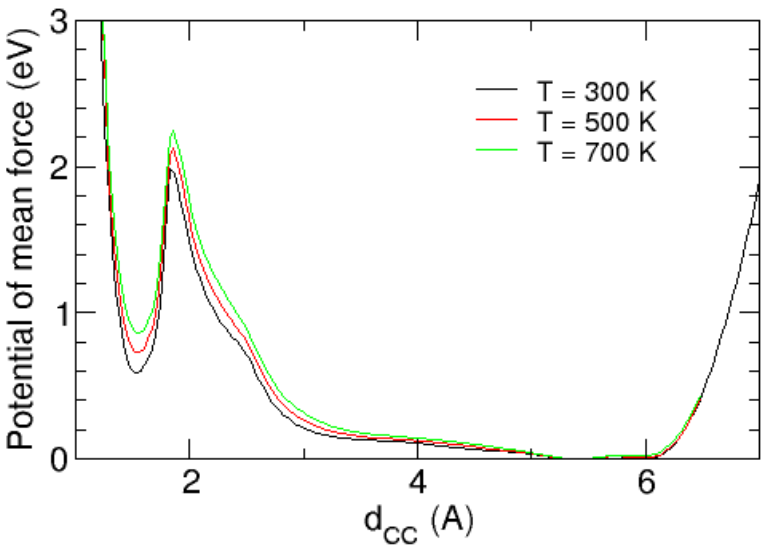


Figure 1 *Potential of mean force connecting phenylbutadiene to di-hydro naphthalene as a function of the C-C distance at 3 temperatures.*

[1] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison, J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).
[2] F. Wang and D.P. Landau, Phys Rev. Lett. **86** 2050 (2001).
[3] F. Calvo, Mol. Phys. **100** 3421 (2002).
[4] M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, C. Falvo, P. Parneix, A. Gamboa, F. Calvo and Ph. Bréchignac, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 22062 (2014).
[5] J A. Sebree, N.M. Kidwell, T.M. Selby, B.K. Amberger, R.J. McMahon and T.S. Zwier, J. Am. Chem. Soc. **134**, 1153 (2012).

Excitation vibrationnelle et relaxation d'énergie de solutés organiques dans des matrices d'argon :

Simulations DFT-MD de ces processus

Sacha Abadie, Riccardo Spezia, Marie-Pierre Gaigeot

LAMBE UMR8587, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand, Bat Maupertuis, 91025 EVRY

Nous avons développé une méthode théorique permettant de traiter une excitation vibrationnelle représentant l'absorption d'un ou plusieurs photons par une molécule, et de suivre les processus de relaxation vibrationnelle qui s'en suivent. Le tout étant réalisé par simulations de dynamique moléculaire ab initio dans la représentation de la fonctionnelle de la densité DFT-MD. L'excitation vibrationnelle initiale est obtenue par une méthode quantique de Wigner, que nous décrirons dans cet exposé.

Notre première application concerne l'absorption photonique de l'acide formique immergé en matrice d'argon, d'intérêt en astrophysique par exemple. Notre étude théorique est en lien avec les expériences de nos collaborateurs de l'équipe du Prof Markku Rasanen de l'Université de Helsinki en Finlande.

Nous présenterons nos résultats théoriques, montrant comment et pourquoi la molécule d'acide formique peut subir ou non une dynamique conformationnelle (trans-cis, etc) au cours de la relaxation vibrationnelle, les temps caractéristiques, et montrant comment la matrice d'argon intervient dans les processus de relaxation vibrationnelle du soluté. Nous présenterons également notre nouvelle méthode d'analyse de la redistribution d'énergie dans les modes vibrationnels, sans avoir recours aux modes normaux instantanés (comme cela est réalisé dans la littérature).

Nous montrerons ensuite des applications à des expériences IR-PD (Infra Red Pre Dissociation) et comment/pourquoi le messager d'argon part effectivement après excitation vibrationnelle d'un cluster, ici des clusters anioniques. Nous mettrons en avant les temps caractéristiques de ces processus.

Etude préliminaire de la dynamique de solvatation de $OH^-(H_2O)_n$ après photo-excitation

C. Dubosq[1] , D. Zanuttini[1] et B. Gervais[1]

[1] *Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique GANIL, Boulevard Henri, Becquerel BP 5133, F-14070 Caen cedex 5*

Lorsque l'on photo-excite OH^- dans l'eau, on amène le système dans un état quasi-lié où l'électron se solvate dans l'eau. On parle d'état à transfert de charge vers le solvant (Charge Transfert To Solvent). Dès lors, deux processus sont observés. Le premier est la solvatation complète de l'électron dans le solvant et le second est la recombinaison géminée de l'électron avec le radical OH dont cet électron est issu. La compétition entre la solvatation de l'électron et la recombinaison géminée a été observée il y a longtemps mais sa dynamique n'est pas complètement expliquée. Ainsi malgré des techniques de spectroscopie résolues en temps poussées, l'étude de OH^- en milieu aqueux reste difficile. De plus, les informations obtenues par l'étude expérimentale de ces systèmes restent partielles, et reposent principalement sur l'interprétation faite à partir des spectres obtenus. Du point de vue théorique, les méthodes de calculs *ab-initio* limitent l'étude à des petits clusters (~3-4 molécules d'eau), et les temps explorés pour ces dynamiques sont restreints à des temps très courts. Aussi, les études théoriques de solvatation de l'électron et d'excitation d'halogénure s'appuient sur des potentiels modèles empiriques simples mais malheureusement peu transférables.

L'un des objectifs de nos travaux est l'étude de la dynamique de relaxation après photo-excitation de OH^-. La mise en place de ce premier calcul a pu être possible grâce à une étude préliminaire du système $OH^-(H_2O)_n$. L'étude des agrégats $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ dans leur premier état excité montre que les géométries d'équilibre sont très proches de celles obtenues pour le système neutre. Dans une première approche très simplifiée, nous avons négligé l'influence de l'électron sur la dynamique de l'état excité. La dynamique se réduit ainsi à celle de OH dans $(H_2O)_n$, initialisée dans l'état fondamental de l'anion correspondant. Ce calcul de dynamique sans électron solvaté repose sur l'hypothèse que celui-ci perturbe peu la dynamique du système. La probabilité que la recombinaison géminée s'effectue dépend des géométries explorées par OH et de sa première sphère de coordination. Pour différentes trajectoires du système neutre, nous avons calculé l'énergie de l'anion environné de 6 à 10 molécules d'eau dans ses premiers états électroniques au moyen d'un calcul RASPT2. Nous observons que les surfaces d'énergies potentielles fondamentale et excitées se rapprochent fortement. Ces premiers résultats tendent à confirmer l'hypothèse de départ mais montre aussi que l'on a besoin de la présence de l'électron solvaté pour perturber l'eau, et favoriser la recombinaison géminée.

En parallèle, nous travaillons à la mise en place d'un potentiel modèle qui soit transférable à une grande gamme de solutés. La construction de ce potentiel se base sur l'approximation que l'eau n'est que peu perturbée par le soluté. Dans ce calcul, la densité électronique de l'eau et le terme d'échange sont déterminés au moyen d'un fit sur tout un ensemble de points reflétant différentes déformations de la molécule d'eau. Pour compléter le modèle, nous ajoutons un terme de polarisation reproduisant la déformation du nuage électronique de la molécule en solution (comme plusieurs auteurs l'ont fait). Les premiers tests montrent que nous devrions obtenir un calcul rapide, transférable et suffisamment précis. Ce modèle nous permettra d'étudier la dynamique de solutés photo-excités en solution aqueuse tout comme l'interaction entre l'électron solvaté et les molécules environnantes.

Structure électronique de radicaux cations obtenus par réduction en phase gazeuse

G. Frison[1]

[1] *Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole polytechnique et CNRS, 91128 Palaiseau, France*

L'oxydation ou la réduction de composés moléculaires est un processus extrêmement fréquent. En phase gazeuse, le processus de réduction électronique est au cœur des techniques analytiques récentes de dissociation par capture ou transfert d'électron (ECD/ETD) qui sont utilisées notamment pour le séquençage des protéines. Avec ces méthodes, un ion multichargé obtenu par electrospray est réduit par un électron pour former un intermédiaire radical cation qui va se fragmenter. Cependant, une question fondamentale demeure pour être en mesure de comprendre, à l'échelle atomique, ces méthodes analytiques : quel est le site de localisation de l'électron célibataire sur la molécule multichargée étudiée ?

Récemment, nous nous sommes intéressés à cette question dans le cas de peptides protonés,[1, 2] qui peuvent accueillir l'électron célibataire sur leurs groupes ammoniums chargés ou sur les groupes amide des liaisons peptidiques, et dans le cas de complexes organométalliques dicationiques possédant des ligands non-innocents,[3] pour lesquels l'électron peut se localiser sur le métal ou sur un ou plusieurs ligands.

La modélisation à l'aide des outils de la chimie quantique semble un outil pertinent pour déterminer le site de localisation. Cependant, nous avons pu montrer que, du fait de l'erreur de self-interaction que l'on retrouve dans nombre de fonctionnelles DFT, ces méthodes donnent pour la plupart un résultat physiquement incorrect de la structure électronique des peptides protonés réduits. L'utilisation de DFT corrigées à longue portée peut permettre de corriger ce défaut. Pour confronter ces prédictions à des données expérimentales, nous avons couplé les méthodes ECD et IRMPD pour obtenir des signatures spectroscopiques infrarouge de complexes organométalliques réduits. La comparaison entre les spectres IR expérimentaux et calculés permet de révéler leur structure électronique.

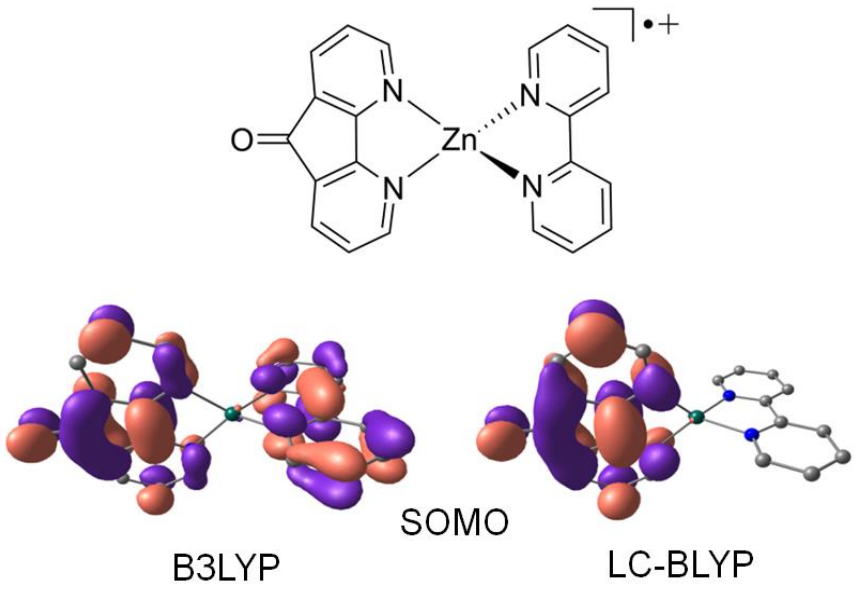


Figure 1 *Orbitale moléculaire simplement occupée d'un complexe organométallique dicationique réduit par un électron, calculée à deux niveaux de calcul.*

[1] Gilson A.I., van der Rest G., Chamot-Rooke J., Kurlancheek W., Head-Gordon M., Jacquemin D. & Frison G., J. Phys. Chem. Lett. 2, 1426 (2011)

[2] Riffet V., Jacquemin D., Cauët E. & Frison G., J. Cem. Theory Comput. 10, 3308 (2014)

[3] Katari M., Payen de la Garanderie E., Nicol E., Steinmetz V., van der Rest G., Carmichael D. & Frison G., Phys. Chem. Chem. Phys. Soumis pour publication.

Simulations DFT-MD des processus de 'kinetic trapping' conduisant à la formation de clusters de plus haute énergie

Vincent Brites, Jérôme Mahé, Marie-Pierre Gaigeot

LAMBE UMR8587, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand, Bat Maupertuis, 91025 EVRY

La formation de clusters de plus haute énergie, càd de conformations de clusters qui ne correspondent pas aux structures de plus basse énergie, est en général considérée opposé aux paradigmes admis expérimentalement. Le paradigme notamment dans les expériences de production de ces clusters par jets supersoniques est que les effets enthalpiques et entropiques conduisent à la formation systématique des structures de plus basse énergie.

Le 'kinetic trapping' a pourtant déjà été observé dans de nombreuses expériences en phase gazeuse, pour la production de molécules et de clusters. Ce 'kinetic trapping' consiste en la formation de structures moléculaires par possibles étapes successives, correspondant au passage par différentes conformations possibles sur la surface d'énergie potentielle. Au cours de ces passages, l'évolution sur la surface d'énergie potentielle est stoppée, car le système moléculaire ne possède plus assez d'énergie pour passer des barrières énergétiques.

C'est notamment ce qui a été observé dans des expériences IR-PD (Infra Red Pre Dissociation) réalisées par le groupe de notre collaborateur Prof J.M. Lisy aux USA. Dans ces expériences, les clusters d'intérêt sont formés par ensemencement dans un agrégat d'argon, formant des clusters neutres dans une 1ère étape, puis sur lesquels les cations ou anions métalliques viennent se greffer par collisions, formant alors les clusters chargés d'intérêt. Ces clusters sont ensuite caractérisés par spectroscopie vibrationnelle IR-PD, et le groupe a montré que des clusters de plus haute énergie peuvent effectivement subir ce 'kinetic trapping', puisque les signatures spectroscopiques correspondent à des structures de plus haute énergie.
Nous avons étudié ces phénomènes en modélisant directement la façon dont ces clusters sont formés dans l'expérience : on mène des simulations de dynamique moléculaire ab initio de type DFT-MD de la formation des clusters chargés en modélisant les collisions et le refroidissement des clusters par évaporations successives des atomes d'argon.

Ce travail sera présenté pour les agrégats $Li^+(H_2O)_{3,4}$ et $K^+/Na^+APE(H_2O)_{0-3}$ (où APE=2-Amino-1-phenyl ethanol). Nous montrerons comment la formation par collisions de ces clusters se fait de façon non statistique, nous montrerons quels paramètres des collisions sont importants, comment le 'kinetic trapping' se réalise, les échelles de temps de ces processus, et les effets de la température sur les structures finales obtenues.

Références :

J. Chem. Theory. Comput., 11:871 (2015) ;
J. Phys. Chem. A., DOI: 10.1021/jp508699
Phys. Chem. Chem. Phys., 16:13086 (2014) ;

Dimère Ca_2 déposé sur des agrégats mixtes hélium/xénon : étude en fluorescence induite par laser

M.A. Gaveau, M. Briant, C. Pothier, J.M. Mestdagh

Laboratoire Francis Perrin, CNRS URA 2453, DSM/IRAMIS/LIDYL, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, FRANCE.

La technique CICR ("Cluster Isolated Chemical Reaction") développée dans notre laboratoire [1], permet d'étudier des processus chimiques élémentaires ainsi que la spectroscopie et la dynamique d'atomes et de molécules piégés au sein d'agrégats de van der Waals de grande taille (néon ou argon). Entre autres, cette technique a été appliquée à l'étude spectroscopique du dimère de calcium déposé sur de tels agrégats [2]. Une technique similaire, nommée HENDI ("HElium NanoDroplet Isolation"), a été développée indépendamment dans d'autres laboratoires : elle utilise des gouttelettes d'hélium superfluide comme nanomatrices isolées ultrafroides [3,4]. L'ensemble de ces techniques se base sur la statistique de Poisson pour déterminer la stœchiométrie des espèces étudiées quand plusieurs molécules sont isolées sur le même agrégat (ou gouttelette). Grâce à la transformation de notre source de jet Campargue [5] en une source d'agrégats d'hélium refroidie à 10 K, nous avons étendu la technique CICR aux mesures HENDI [6].
La présente étude concerne la dissociation du dimère de calcium déposé sur des agrégats mixtes hélium/xénon, après photoexcitation dans une zone d'énergie potentielle où un état électronique doublement excité de Ca_2, corrélant diabatiquement vers $Ca(^3D)+Ca(^3P)$, interagit avec un état monoexcité, qui corrèle vers $Ca(^1P)+Ca(^1S)$ [7].
Les agrégats d'hélium sont formés dans un jet supersonique dans les conditions suivantes : T_0 = 10 K, P_0 = 9.8 bars, D* = 5 μm (<N>= qqes milliers [8]). Les atomes de Xe et Ca sont déposés sur les agrégats par capture collisionnelle (« pick-up ») en faisant passer le faisceau d'agrégats, dans une chambre remplie de xénon à faible pression, puis à travers une cellule chauffée contenant de la vapeur de calcium. Comme la température des agrégats d'hélium est très basse (0.37 K), lorsque n atomes de Xe et deux atomes de Ca sont présents sur le même agrégat, ils se regroupent en un complexe Ca_2Xe_n. Le faisceau croise ensuite la zone d'observation qui est éclairée par la lumière d'un laser continu.
Après excitation laser vers 380 nm, la fluorescence du photofragment $Ca(^1P)$ est détectée: Elle provient de molécules Ca_2 qui se sont dissociées en $Ca(6s6p\ ^1P)+Ca(6s^2\ ^1S)$ [7]. Dans l'expérience en hélium pur, la fluorescence provient essentiellement de la raie de résonance du calcium libre $Ca(^1S\leftarrow{}^1P)$ à 23652 cm^{-1} (422.7 nm). Mais une petite bande étroite du côté rouge de la raie atomique $Ca(^1S \leftarrow{}^1P)$ est aussi présente. Elle est attribuée à l'émission de $Ca(^1P)$ solvaté dans l'hélium, montrant une compétition entre l'éjection et la solvatation de $Ca(^1P)$ [9]. Quand on ajoute des atomes de xénon aux agrégats d'hélium, une nouvelle bande de fluorescence apparaît du côté rouge de la raie de résonance de Ca, dont la largeur et le décalage vers le rouge s'accroissent avec la quantité de xénon déposée. Cette modification suggère que $Ca(^1P)$ solvaté interagit avec un petit agrégat de xénon au sein de la gouttelette d'hélium. Son interaction avec le xénon est prédominante par rapport à celle avec l'hélium à l'intérieur des agrégats mixtes hélium/xénon, même avec peu d'atomes de xénon. Elle est aussi plus forte que celle avec l'argon, mesurée sur les agrégats mixtes hélium/argon [9].

[1] Mestdagh J.M., Gaveau M.A., Gée C., Sublemontier O. & Visticot J.P., Int. Rev. Phys. Chem., 16, 215 (1997)
[2] Gaveau M.A., Briant M., Fournier P.R., Mestdagh J.M. & Visticot J.P, J. Chem. Phys., 116, 955 (2002)
[3] Callegari C., Lehmann K. K., Schmied R. & G. Scoles, J. Chem. Phys.,115, 10090 (2001)
[4] Toennies J.P. & Vilesov A.F., Angewandte Chemie-International Edition, 43, 2622 (2004)
[5] Campargue R., J. Phys. Chem., 88, 4466 (1984)
[6] Gaveau M.A. & Fournier P.R., in Proceedings of the XXVth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, edited by M.S. Ivanov and A.K. Rebrov , St Petersbourg (Russia), 1288 (2007)
[7] Gaveau M.A., Mestdagh J.M., Bouissou T., Durand G., Heitz M.C. & Spiegelman F., Chem. Phys. Lett., 467 , 260 (2009)
[8] Stienkemeier F. & Lehmann K. K., J. Phys. B, 39, R127 (2006)
[9] Hernando A., Masson A., Briant M., Mestdagh J. M., Gaveau M. A & Halberstadt N., J. Chem. Phys. 137 (2012)

Effets du couplage spin-orbite sur la dynamique de relaxation d'alcalins photo-excités sur des surfaces d'argon

J. Douady et B. Gervais

CIMAP, BP 5133, rue C. Bloch, 14070 Caen Cedex 05 – France.

De manière générale, la dynamique de relaxation d'un atome excité sur une surface inerte dépend des caractéristiques du système comme la masse relative des constituants, l'énergie potentielle d'interaction entre l'atome et la surface et les couplages cinétiques. Dans le cas des atomes alcalins en interaction avec des surfaces d'argon, l'excitation depuis l'état fondamental *ns* vers l'un des premiers états excités *np* met en jeu le couplage spin-orbite (SO) qui entre en compétition avec les effets moléculaires non relativistes dans la définition de l'énergie potentielle et des couplages non-adiabatiques. Le choix de l'alcalin (Li, Na, K ou Rb) permet de faire varier l'intensité relative des différents termes contrôlant la dynamique de relaxation.

On peut observer l'effet spécifique du couplage SO en analysant les populations finales des états $J=3/2$ et $J=1/2$ résultant de l'excitation vers l'un des deux états dissociatifs dégénérés d'un alcalin à la surface d'un agrégat d'argon. Nous montrons que l'intensité du couplage SO, la taille de l'agrégat et, dans une moindre mesure, le site de piégeage à la surface ont une influence significative sur le rapport de ces populations.

Compétition entre interactions cation-anion et cation-π dans une paire d'ions neutre : quel accord entre spectroscopie et calculs DFT-D ?

S. Habka[1,2], V. Brenner[2,1], M. Mons[2,1] et E. Gloaguen[1,2]

[1] *CNRS, INP, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France*

[2] *CEA, IRAMIS, LIDyL, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France.*

La formation d'une paire entre un cation et un anion en solution résulte d'un équilibre entre leur tendance à s'associer sous l'effet de l'attraction coulombienne, et leur tendance à se dissocier en ions individuellement solvatés. Les milieux biologiques, riches en ions, sont propices à la formation de ces paires, qui peuvent atteindre des concentrations supérieures à celles des ions indépendants [1]. L'étude présentée ici porte sur des paires isolées en phase gazeuse entre les anions carboxylates, présents à la surface des protéines, et la série des cations alcalins, le sodium et le potassium étant les plus biologiquement pertinents. Les paires de phénylacétate d'alcalin, (M^+, Ph-CH_2-COO^-) avec M=Li, Na, K, Rb, Cs ont ainsi été choisies comme petits systèmes modèles flexibles dans lesquels la structure est principalement gouvernée par deux interactions non-covalentes: l'interaction cation-anion et l'interaction entre le cation et le cycle aromatique (cation-π) [2]. La comparaison entre spectroscopie en phase gazeuse (IR et UV) et les calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité corrigée de la dispersion (DFT-D) a permis de caractériser ces structures (Figure) et de mettre en évidence la compétition entre ces interactions le long de la série des alcalins. Des désaccords laissent toutefois entrevoir les limites du niveau de théorie employé. Cette étude préliminaire permet d'envisager une extension de cette approche en phase gazeuse à des paires neutres plus complexes, dont les études restent rares dans la littérature [3-5].

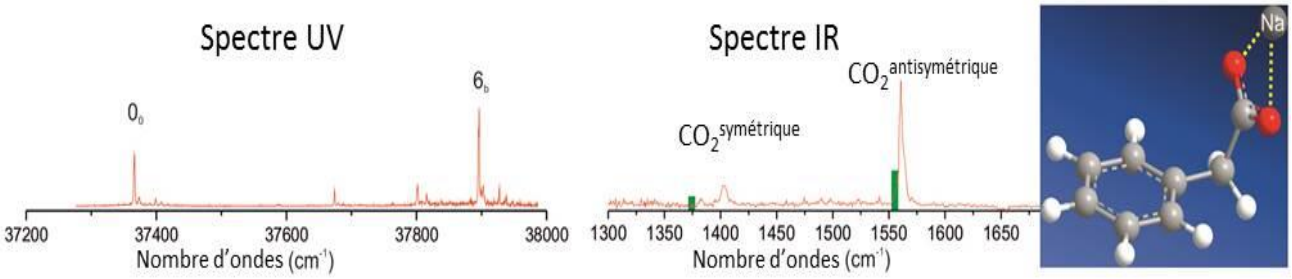


Figure *Résultats obtenus pour la paire (Na^+, Ph-CH_2-COO^-). Le spectre UV (gauche) est enregistré par ionisation résonnante à deux photons (IR2P) dans la région de la transition π-π* du cycle aromatique, et le spectre IR (milieu) par double résonance IR/UV dans la région des élongations CO du groupe carboxylate. Les fréquences harmoniques corrigées par des facteurs d'échelles mode-dépendants (barres vertes) sont compatibles avec les fréquences expérimentales, donnant ainsi un premier élément d'attribution de la structure observée à celle calculée au niveau RI-B97-D/dhf-TZVPP (droite).*

[1] Collins K.D., Biophys. Chem., 167, 43 (2012)
[2] Dougherty D.A., Acc. Chem. Res., 46, 885 (2012)
[3] Rijs A.M. et al. Chem. Int. Ed., 49, 2332 (2010)
[4] Cooper R., Zolot A.M., Boatz J.A., Sporleder D.P., Stearns J.A., J. Chem. Phys. A, 117, 12419 (2013)
[5] Obi E.I., Leavitt C.M., Raston P.L., Moradi C.P., Flynn S.D., Vaghjiani G.L., Boatz J.A., Chambreau S.D., Douberly G.E., J. Chem. Phys. A, 117, 9047 (2013)

Etude de chemins de synthèse possibles du formamide en milieu interstellaire à l'aide de simulations de dynamiques moléculaires

Y. JEANVOINE[1], R. SPEZIA[1], A. LARGO[2] and K. SONG[3]

[1] *Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587 Université d'Evry Val d'Essonne 91025 Evry Cedex – France ;*

[2]*Computational Chemistry Group, Departemento de Quimica Fisica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Valladolid – Spain ;*

[3]*Department of Chemistry, Korea National University of Education, Chungbuk - Republic of Korea.*

Motivés par l'observation dans le milieu interstellaire ainsi que dans les récents calculs quanto chimiques de A. Largo et ses collaborateurs [1], du formamide, le plus simple des composés chimiques présentant une liaison peptidique, nous avons souhaité étudier la formation de ce composé en phase gaz à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Nous avons en particulier envisagé les réactions possibles entre H_2CO avec NH_3OH^+, $NH_2OH_2^+$, NH_2OH, NH_3 et NH_4^+. Nous avons pour cela effectué des simulations de collisions entre espèces neutres et chargées ainsi qu'entre espèces neutres et neutres à différentes énergies de collision (intervalle de 5 à 100 kcal/mole) tout en attribuant une très faible température interne (15 K) aux molécules impactées. Les simulations MP2 révèlent qu'une voie de synthèse est possible en phase gaz lorsque des collisions ion – molécule sont envisagées. Un possible scénario pour la formation du formamide en milieu interstellaire est alors discuté.

Nous avons par ailleurs développé des simulations similaires avec un niveau de calcul quantique moindre (diverses méthodes semi empiriques) afin de vérifier si ces résultats pouvaient se comparer à ceux obtenus par la première méthode bien plus couteuse. La réduction drastique du coût de calcul des méthodes semi empiriques nous permettrait d'avoir un bien meilleur échantillonnage statistique des collisions, de tester à moindre coût différents paramètres des simulations mais aussi et surtout de pouvoir traiter de plus gros systèmes qui ne sont pas envisageables avec le niveau de calcul MP2.

[1] Redondo P., Barrientos C. & Largo A., ApJ , 780, 181 (2014)

Détection de molécule géante

C. Champenois, C. Dedonder, L. Hilico, C. Jouvet, M. Knoop, J. Pedregosa-Gutierrez

CNRS, Aix Marseille Université, PIIM, Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (UMR- 7345)
13397 Marseille Cedex 20, France

Détecter des molécules géantes (virus) et chargées 1 seule fois est un défi. Aujourd'hui des ions de M/Z jusqu'à 10^6 sont détectés avec des appareils commercialement disponibles. Beaucoup de détecteurs sont basés sur le principe d'émission d'électrons secondaires, il est difficile d'accélérer les très grandes masses suffisamment pour déclencher ce processus. La méthode de « Charge detection mass spectrometry (CDMS) » où l'on détecte par induction de champ électrique permet de détecter des particules chargée au moins 30 fois

Aucune méthode existante ne permet aujourd'hui de détecter les très grosses particules $m>10^9$ (protéines, ADN, …) **chargée 1 fois.**

Notre proposition est de mesurer la perturbation d'un nuage d'ions atomiques refroidis par laser induite par le passage d'une molécule géante. En principe, ce détecteur ne présente pas de limite supérieure en M/Z. Les simulations numériques montrent qu'un détecteur de ce type devrait être fonctionnel. Un critère clé est que le temps d'interaction entre la particule et le nuage soit plus grand que l'inverse de la fréquence plasma soit une vitesse inferieure 20m/s pour un nuage classique (1000 ions sur 1 mm/ 0.1mm). L'expérience est en cours de montage.

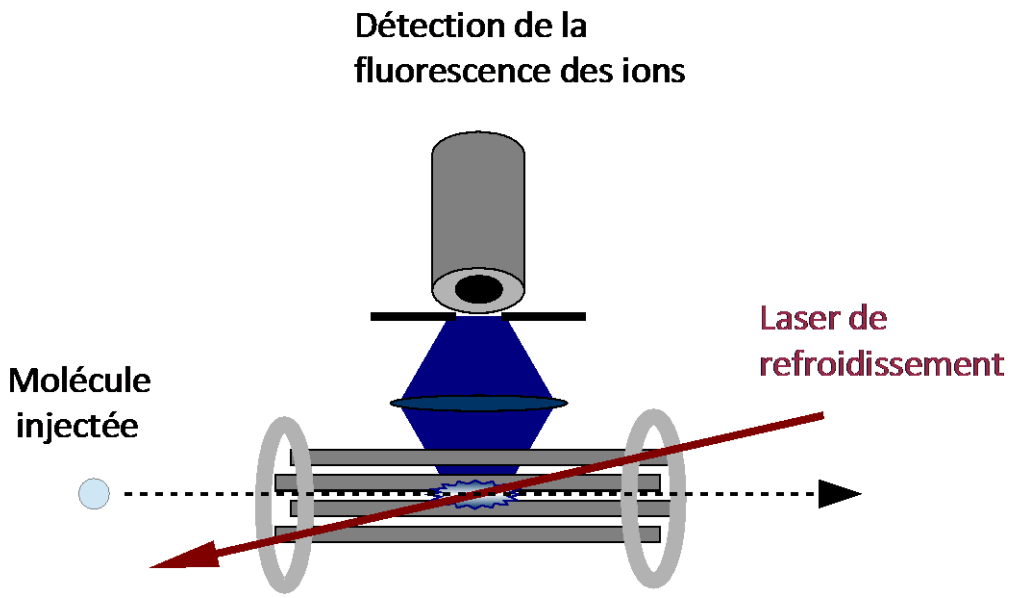


Figure 1 *dispositif interaction molécule géante nuage d'ions Ca+ refroidis par laser*

[1] Brevet 14306498.8. Non destructive detection method of charged particles without mass limitation.
C. Champenois, C. Dedonder, L. Hilico, C. Jouvet, M. Knoop, J. Pedregosa-Gutierrez

Développement d'une source d'ions pour l'étude des dommages induits sur des biomolécules en phase native

Serge-Daniel Leite[1], Charles Desfrançois[1], Frédéric Lecomte[1], Nicolas Nieuwjaer[1], Bruno Manil[1]

[1] *LPL, Université Paris 13, 93 430 Villetaneuse, France*

Les radiations ionisantes jouent un rôle crucial en santé publique aussi bien par leur utilisation en radiothérapie que par leurs effets néfastes. Il s'avère alors crucial d'établir précisément l'origine physico-chimique des dommages induits par ces radiations. Or, les expériences *in vivo* ne permettent pas d'établir une hiérarchie dans les évènements d'irradiation et d'interpréter, à une échelle moléculaire, l'origine des dommages[1]. Les expériences *in vaccuo*[2] se révèlent, pour leur part, trop simplificatrices pour interpréter des conséquences biologiques. Nous présentons donc le développement d'un dispositif qui combinera étude en phase condensée de biomolécules pertinentes (telles que des brins d'ADN) et compréhension des processus à l'échelle moléculaire par l'utilisation de techniques d'analyse en phase gazeuse. Ce dispositif permettra l'irradiation, par des ions simplement chargés de quelques dizaines de keV, de microgouttelettes contenant les biomolécules dont nous voulons étudier les dommages. Ces biomolécules sont ensuite mises en phase gazeuse par désorption laser non résonante[3], nous donnant la possibilité d'étudier la chimie radicalaire liée aux effets indirects, en étant exempt de toute autre contribution. La versatilité de notre source de biomolécules nous permettra de plus de prendre en compte les effets d'environnement en modifiant simplement le contenu des gouttelettes.

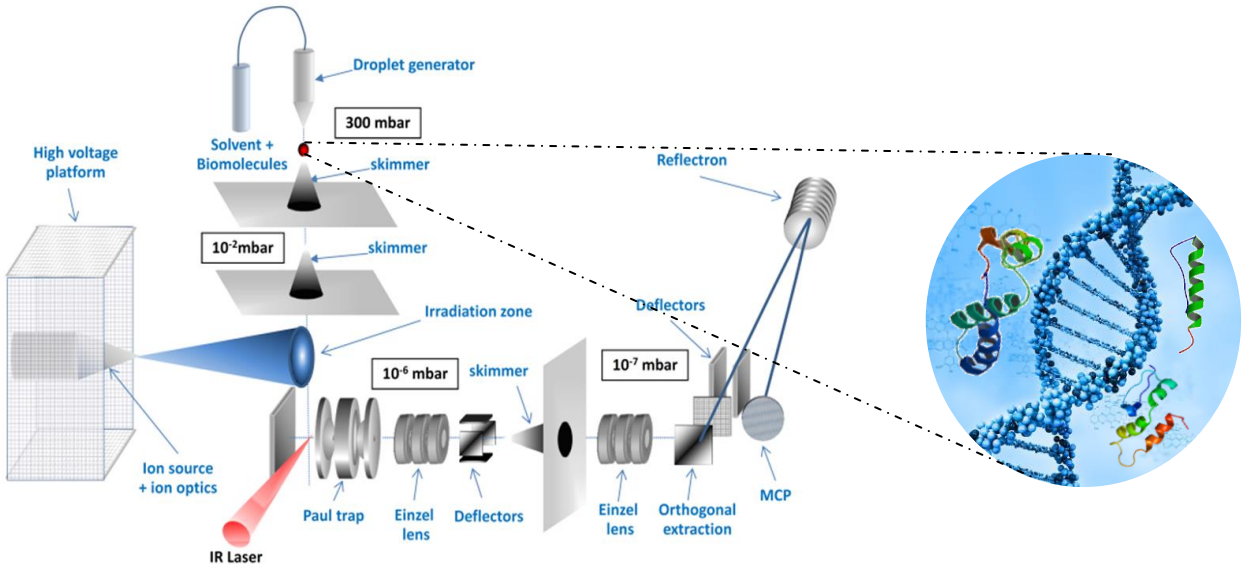


Figure : *Représentation schématique de la source de désorption couplée à une plate-forme d'irradiation.*

[1] H. Nikjoo, P. O'Neill, W. E. Wilson and D. T. Goodhead, *Computational approach for determining the spectrum of DNA damage induced by ionizing radiation,* Radiation Research **156**, 577 (2001).

[2] O. Gonzalez-Magaña, M. Tiemens, G. Reitsma, L. Boschman, M. Door, S. Bari, P. O. Lahaie, J. R. Wagner, M. A. Huels, R. Hoekstra and T. Schlathölter, *Fragmentation of protonated oligonucleotides by energetic photons and C^{q+} ions* **87**, 032702 (2013).

[3] N. Morgner, H. D. Barth, B. Brutschy, *A new way to detect noncovalently bonded complexes of biomolecules from liquid micro-droplets by laser mass spectrometry,* Australian Journal of Chemistry **59**, 109 (2006).

Modélisation de la réactivité de molécules d'Hydrocarbures Aromatiques Carbonées à la surface de la glace pour la chimie interstellaire et atmosphérique

E. Michoulier[1], C. Toubin[1] , M. Monnerville[1] et A. Simon[2]

[1] *Laboratoire PhLAM, UMR CNRS 8523, Université de Lille, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex-France*
[2] *Laboratoire LCPQ ,Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cedex 09, France*

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques **(HAP)** sont des molécules d'intérêt astrophysique depuis la découverte, en 1984 des Bandes Interstellaires Aromatiques **(BIA)**, situées entre 3 et 15µm. Ces bandes sont attribuées aux modes de vibration des HAP, qui après avoir absorbés des photons énergétiques UV, émettent un rayonnement infra-rouge. Les HAP sont aussi des candidats probables pour expliquer les Bandes Interstellaires Diffuses **(BID)**, qui sont des bandes d'absorption faibles comprises entre 0,38 et 1,3µm. Dans les nuages moléculaires, les espèces de la phase gaz se condensent sur les particules de poussière formant ainsi un manteau de glace principalement constitué de molécules d'eau. Les HAP peuvent être condensés sur ou dans la glace et ainsi contribuer aux processus chimiques complexes ayant lieu sur ces grains [1].

La surface de glace a fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie infra-rouge [4], mais peu d'entre elles se sont portées sur des glaces contenant des HAP. Pour mieux comprendre le rôle joué par les HAP dans la chimie interstellaire, des expériences de spectroscopie infra-rouge sur des codépots cryogéniques de HAP et d'eau [2] sont effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, Bordeaux). En lien avec ces études, nous modélisons les interactions de molécules de HAP avec des surfaces de glace par des approches multi-échelles. Le but est de caractériser les configurations qui décrivent le mieux les expériences et ainsi quantifier l'effet de l'environnement sur les spectres infra-rouge.

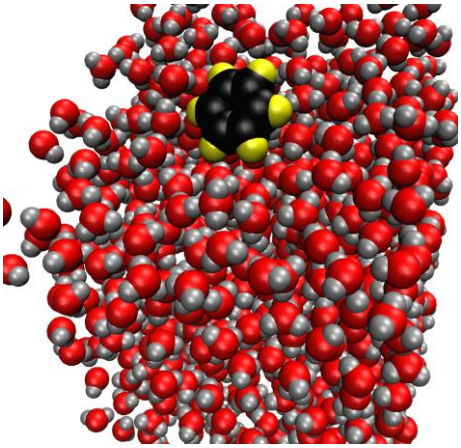


Figure1: Cliché issus d'une simulation de dynamique moléculaire montrant une molécule de Benzène adsorbée sur une surface de glace amorphe haute densité à T=10K.

La première étape de cette thèse est de générer, par dynamique moléculaire classique, des surfaces de glace (amorphe, cristalline) et de les caractériser structurellement par des observables telles que le paramètre d'ordre tétraédrique ou les fonctions de distribution radiale. Une structure poreuse est également construite par déposition contrôlée de molécules d'eau sur les surfaces précédemment créées. Dans un second temps, nous modélisons l'adsorption de molécules HAP, coronène par exemple, sur les surfaces générées. Après une analyse détaillée des configurations obtenues, ces géométries seront utilisées pour calculer les spectres d'émission par DFTB [3].

Nous savons que les expériences en laboratoire ne reproduisent pas les conditions astrophysiques en ce qui concerne la pression et le taux de déposition. Cependant, la validation de notre modèle par la comparaison aux données expérimentales, permettra d'extrapoler au contexte interstellaire.

[1] T. Hama and N. Watanabe. Chemical Reviews, 113(12):8783–8839 (2013).
[2] Z. Guennoun, C. Aupetit, and J. Mascetti. J. Phys. Chem. A, 115(10):1844–1852, (2011).
[3] A. Simon and F. Spiegelman. Computational and Theoretical Chemistry, 1021:54–61, (2013).
[4] J A Noble, C Martin, H J. Fraser, P Roubin, S Coussan J. Phys. Chem. Lett., 140(13):134503, (2014).

Financement : Programme ANR-08-BLAN-0225-03.

Etats excités des hydroxy pyridines protonées et leurs dimères

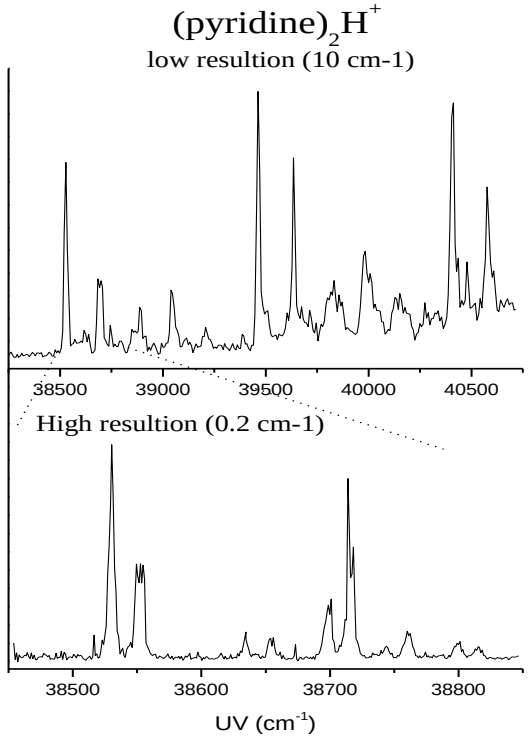
Nicolas Nieuwjaer[1], Charles Desfrançois[1], Serge-Daniel Leite[1], Frédéric Lecomte[1], Bruno Manil[1], Michel Broquier[2,3], Gilles Grégoire[3]

[1] LPL, Université Paris 13, 93 430 Villetaneuse, France

[2]CLUPS LUMAT FR 2764, Bâtiment 106, Université Paris-Sud, 91 405 Orsay Cedex, France

[3]ISMO, Université Paris-Sud, CNRS UMR 8214, 91405 Orsay Cedex, France

De nombreux dérivés des hydroxypyridines sont des photosensibilisateurs endogènes ou synthétiques pouvant participer aux dommages causés par l'irradiation solaire[1]. L'étude de leurs états excités pourrait permettre de mieux comprendre leur mécanisme d'action. Nous présentons ici les spectres de photofragmentation de la pyridine protonée et de son dimère, ainsi que ceux de la famille des hydroxy-pyridines protonées (groupe OH en position 2, 3 et 4). Ces spectres ont été obtenus avec un dispositif expérimental couplant une source d'ion de type électrospray, un piège quadripolaire à ion refroidi à environ 10 K et une détection par spectrométrie de masse à temps de vol[2,3]. Ils présentent des structures vibrationnelles bien résolues, et une influence nette du positionnement du groupe OH est observée. De plus, le dimère de pyridine protoné présente une spectroscopie électronique très bien résolue vibrationnellement sur une très large gamme spectrale, à l'inverse des dimères d'hydroxy pyridine. Ces résultats sont interprétés à l'aide de calculs des états excités au niveau Couple Cluster CC2.



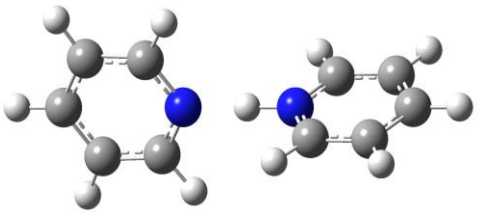


Figure : *Spectroscopie électronique du dimère de pyridine protoné*

[1] G. T. Wondrak, M.J. Roberts, M. K. Jacobson and E.L. Jacobson, *3-hydroxypyridine chromophores are endogenous sensitizers of photooxidative stress in human skin cells,* The Journal of Biological Chemistry **279**, 30009-30020 (2004).

[2] I. Alata, J. Bert, M. Broquier, C. Dedonder, G. Feraud, G. Grégoire, S. Soorkia, E. Marceca and C. Jouvet, *Electronic spectra of the protonated indole chromophore in the gas phase,* J. Phys. Chem. A, **117**, 4420-4427 (2013)

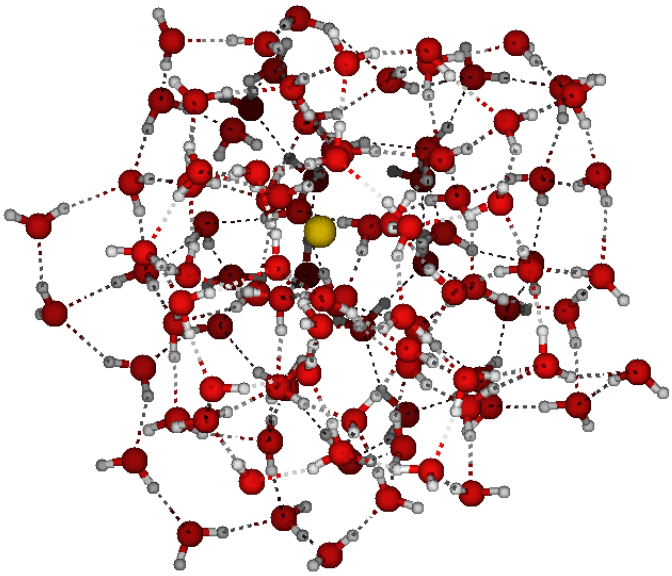
[3] X.-B. Wang and L.-S. Wang, *Development of a low-temperature photoelectron spectroscopy instrument using an electrospray ion source and a cryogenically controlled ion trap,* Rev. Sci. Instrum. **79**, 073108 (2008).

Hydratation du sulfate dans des nano-gouttelettes

F. Thaunay[1], C. Clavaguéra[1] et G. Ohanessian[1]

[1]*Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau Cedex – France*

Les agrégats du dianion sulfate SO_4^{2-} hydraté, comportant de 3 à 250 molécules d'eau, ont été l'objet de nombreux travaux expérimentaux depuis quelques années. Nous modélisons la structure et la dynamique de tels agrégats $SO_4^{2-}(H_2O)_n$, avec n = 12 - 100, en utilisant une combinaison de méthodes classiques et quantiques. L'exploration des surfaces d'énergie potentielle est réalisée par dynamique moléculaire avec le champ de force polarisable AMOEBA. Elle est également utilisée pour calculer les spectres IR par transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation temporelle du moment dipolaire, permettant de traiter explicitement les effets de température et d'anharmonicité. Enfin, pour certaines structures d'intérêt particulier, l'énergétique précise et les spectres IR statiques sont obtenus par chimie quantique DFT ou post-HF. Les résultats seront illustrés par les structures et les spectres IR de quelques agrégats sélectionnés dans la gamme de $SO_4^{2-}(H_2O)_{12}$ à $SO_4^{2-}(H_2O)_{100}$.



Conformational study of DL- and LL-diphenylalanine molecule in the gas-phase

A. Perez-Mellor, I. Alata, V. Lepere, K. Le Barbu-Debus et A. Zehnacker-Rentien

ISMO, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Centre universitaire d'Orsay, Bât 210, 91405 ORSAY CEDEX

Chirality and stereochemistry play a key role in organic chemistry and most of the biological processes involve interaction between chiral molecules. Studies of gas-phase of chiral molecules, either neutral or ionic have helped to understand the nature of the forces responsible for chiral recognition in an isolated pair, at the molecular level [1-3].

The aim of this work is to study the conformational formation of neutral DL diphenylalanine in the gas phase and to compare its structure with LL diphenylalanine. Combining laser spectroscopy with supersonic expansion, REMPI and IR–UV hole burning spectra have been obtained to identify the vibrational signature of different conformers. Three conformers have been identified and structures have been proposed.

Reference

[1] Zehnacker, A.; Suhm, M. A. *Angewandte Chemie-International Edition*, *47*, 6970 (**2008)**
[2] *Chiral recognition in the Gas Phase*; Zehnacker, A., Ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, (2010)
[3] Zehnacker, A. *International Reviews in Physical Chemistry* (**2014)**

Caractérisation d'un faisceau moléculaire pulsé

A. Lietard[1,2,3,†], L. Poisson[1,2], M.-A. Gaveau[1,2], J.M Mestdagh[1,2]

[1] CNRS, IRAMIS, LIDyL, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France.
[2] CEA, IRAMIS, LIDyL, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette-France.
[3] Université Paris Sud 11– ED470 Chimie de Paris Sud, 91450 Orsay CEDEX, France.
[†] Current address:
Center for Molecular Spectroscopy and Dynamics, Institute for Basic Science (IBS), Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea.
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea.

Une étude associant expérience et modélisation a été conduite afin de caractériser la densité et la distribution de vitesses au sein d'un faisceau moléculaire pulsé généré par une vanne associée à un four placé à son aval. Expérimentalement, nous avons utilisé la technique d'imagerie de vitesse des photo-ions afin d'accéder simultanément à la distribution vitesse (position des ions sur le détecteur) et à la densité de molécules (nombre d'impacts sur le détecteur). La modélisation analytique du jet a permis d'exprimer la densité de molécules ensemencée et sa distribution de vitesse en tout point du faisceau moléculaire et à tout moment, cela en fonction des différents flux mis en jeux. Une attention particulière a été portée au changement de régime qui intervient lors de la détente. L'accord quantitatif observé entre les résultats expérimentaux et les simulations (Figure 1) sera discuté sur le poster.

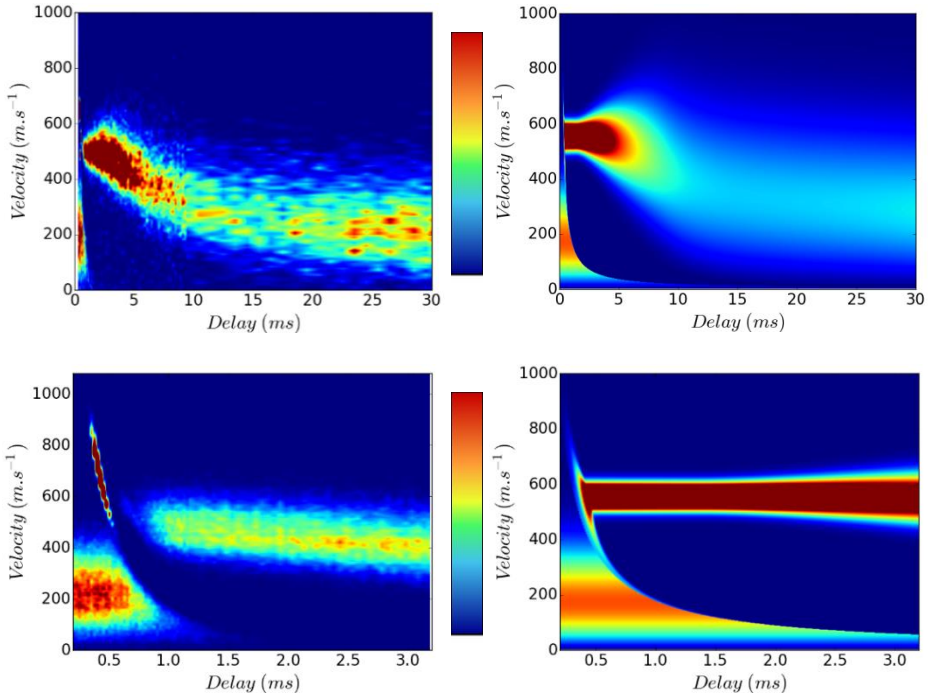


Figure 1 : Evolution expérimentale (à gauche) et modélisée (à droite) de la distribution de vitesses et de la densité des molécules pour une détente d'argon pour différentes échelles de temps. La pression génératrice est de 6 bars. Le temps zéro correspond à l'ouverture de la vanne pulsée, le jet est observé à 17 cm de celle-ci.

Propriétés de systèmes moléculaires d'intérêt biologique en phase gazeuse et processus physico-chimiques radio-induits

J.-C. Poully[1], V. Vizcaino[1], L. Schwob[1], M. Lalande[1], A. Méry[1], J. Rangama[1], S. Eden[2], J. B. Greenwood[3], A. Cassimi[1], J.-Y. Chesnel[1], L. Adoui[1] et B. Huber[1]

[1] CIMAP (UMR 6252) - CEA, CNRS, ENSICAEN, UCBN, Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, 14070 Caen cedex 5, France;
[2] Dept. of Physical Sciences, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, MK7 6AA, United Kingdom
[3] Centre for Plasma Physics, School of Mathematics and Physics, Queen's University Belfast, Northern Ireland

L'irradiation de systèmes moléculaires d'intérêt biologique en phase gazeuse permet de mesurer certaines de leurs propriétés physico-chimiques et d'observer des processus comme l'ionisation moléculaire simple ou multiple, le transfert de charge, l'évaporation, la fragmentation… Par conséquent, les expériences d'interaction entre ces systèmes et des ions atomiques, des photons ou des électrons donnent des informations sur les premières étapes de la dégradation radio-induite des molécules biologiques, ce qui est intéressant du point de vue fondamental, mais aussi dans le cadre de la radio- et de l'hadronthérapie pour le traitement de certains cancers.

D'abord, des résultats obtenus dans le cas d'agrégats d'acides aminés irradiés par des ions multichargés et des photons UV seront présentés. Dans les deux cas, nous avons montré que les monomères et dimères simplement chargés sont protonés en très grande majorité, probablement à la suite d'un transfert de proton intermoléculaire après ionisation simple ou multiple. Il apparaît également que l'énergie interne des acides aminés protonés ainsi formés est plus grande dans le cas de la multi-ionisation.

Ensuite, un moyen expérimental original de mesurer l'énergie adiabatique du premier état excité singulet des bases de l'ADN sera présenté. Ces expériences d'ionisation UV multi-photonique et la mesure de la dissociation retardée de ces molécules au moyen d'un réflectron ont été réalisées à Milton Keynes, en collaboration avec Samuel Eden.

Enfin, le comportement des nucléosides de l'ADN (adénosine, thymidine, guanosine et cytidine) après irradiation par des protons de 5 keV sera décrit. Nos résultats [1], obtenus en collaboration avec le groupe de Jason Greenwood, indiquent notamment que la localisation de la charge positive après ionisation est gouvernée par la différence entre l'énergie d'ionisation de la base et celle du sucre, les deux composants des nucléosides. De plus, les premiers spectres de masse issus de l'irradiation d'un nucléoside par des ions de 35 MeV seront également présentés. Cette énergie cinétique est typique de celle des ions utilisés en hadronthérapie, lorsqu'ils se situent dans la tumeur et déposent le maximum de leur énergie.

[1] Poully J.-C., Miles J., De Camillis S., Cassimi A. & Greenwood J. B., Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 7172 (2015)

Towards solid-liquid phase transition probing of metallic nanoparticles at XFEL facilities

C. Prigent[1], A. Lévy[1], L. Bernard-Carlsson[1], S. Cervera[1], E. Lamour[1], S. Macé[1], J.P. Rozet[1], S. Steydli[1], M. Trassinelli[1], D. Vernhet[1], N. Fedorov[2], J. Gaudin[2], P. Martin[2], E. Mével[2]

[1] *Sorbonne Universités, UPMC, Institut des NanoSciences de Paris, CNRS-UMR 7588, F-75005 Paris, France.*

[2] *Univ. Bordeaux, CEA, CNRS, CELIA, Talence, France*

The growing use of nanoparticles (NP) in a large amount of technical applications motivates fundamental studies aiming to improve our knowledge of their properties and the underlying processes implied by specific manipulation. The research project developed by the ASUR team of the INSP laboratory in collaboration with the CELIA laboratory is dedicated to improve our knowledge of these mechanisms involved in laser-assisted modification of metallic NP widely employed from analytical chemistry to material chemistry and biomedicine [1].

In the context of the common use of pulsed lasers in these applications, it is essential to understand the specific processes related to this laser-NP interaction [2]. Namely, the objective of this recently on-going project is to probe the solid-liquid phase transition dynamics induced by pulsed infrared laser irradiation of gold NP in the femtosecond time domain. The ultimate goal of this project consists in probing this dynamic phase transition with femtosecond temporal resolution by conducting pump-probe experiments on large-scale XFEL facilities.

We present the strategy built by our group including some preliminary results of feasibility experiments developed on infrared femtosecond laser facilities and synchrotron sources. These two aspects of the project aims to:

- Demonstrate the achievability of time-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements for probing the solid-liquid phase transition [3] of laser-irradiated Au bulk samples in the femtosecond time domain.
- Generate and characterize free-standing gold nanoparticles beam [4] and perform static XPS measurements of these systems using synchrotrons sources.

[1] S. Hashimoto, et al., J. Photochem. Photobio. C, 13 (2012) 28.

[2] O. A. Yeshchenko, et al., Nanotech., 21 (2010) 045203. // A. Plech, et al., Phys. Rev.B, 70 (2004) 195423. // N. N. Nedyalkov, et al., Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 5456. // Q.S. Mei, and K. Lu, Prog. Mat. Sci., 52 (2007) 1175. // S. Link, et al., J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 6152.

[3] D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett., 26 (1971) 1108.

[4] O. Sublemontier, et al., J. Phys. Chem. Lett., 5 (2014) 3399. // A. Lindblad, et al., Rev. Sci. Instrum., 84 (2013) 113105.

Absorption d'agrégats fullerène-alcalins

F. Rabilloud[1]

[1] *Institut Lumière Matière ILM, UMR5306 CNRS - Université Lyon 1, Université de Lyon, 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex – France.*

Le comportement d'atomes alcalins sur une surface de fullerène a été longtemps sujet à controverse [1-4] : les alcalins mouillent-ils la surface de la cage C_{60} avec la formation d'une couche métallique recouvrant la surface du fullerène (structure de type coeur-coquille) ou au contraire les liaisons métalliques peuvent-elles engendrer la formation d'une gouttelette d'atomes alcalins en contact avec la surface du fullerène ? Notre étude basée sur des calculs de type DFT pour les composés de lithium, sodium et potassium a montré que le lithium recouvre le fullerène via les sites pentagonaux, contrairement au sodium et potassium qui préfèrent former des îlots de quelques atomes [5].

Nous présenterons une étude théorique des propriétés d'absorption UV-visible des systèmes C_{60}-alcalins en fonction de la nature de l'alcalin et en fonction de l'arrangement des alcalins sur le fullerène [6]. Lorsque la concentration en alcalin est suffisante pour que les liaisons métalliques soient formées, les complexes C_{60}-metal montrent une forte réponse optique dans le visible et l'infrarouge, alors que le fullerène isolé présente seulement une absorption dans l'UV. Ceci a été particulièrement observé sur le fullerène dopé en sodium et en potassium, pour lesquels les liaisons métalliques apparaissent plus tôt que pour le système dopé en lithium. Pour $C_{60}Li_{12}$, la structure de symétrie I_h a un spectre qui diffère fortement de celui des autres isomères, et qui pourrait être utilisé comme une signature de cette haute symétrie. Nos résultats sont issus de simulations utilisant la Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT).

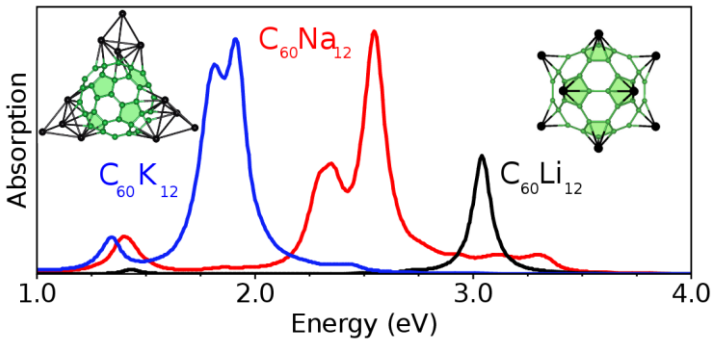


Figure 1 *Absorption d'agrégats C_{60}-alcalins [6].*

[1] J. Kohanoff, W. Andreoni, M. Parrinello. Chem. Phys. Lett., 198, 472 (1992).
[2] T. P. Martin, N. Malinowski, U. Zimmermann, U. Naher, H. Schaber. J. Chem. Phys., 99, 4210 (1993).
[3] J. Roques, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Mijoule, Phys. Rev. Lett., 90, 075505 (2003)
[4] F. Rabilloud, R. Antoine, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, D. Rayane, F. Calvo, F. Spiegelman, J. Phys. Chem. C, 111, 17795 (2007).
[5] F. Rabilloud, J. Phys. Chem. A 114, 7241 (2010).
[6] F. Rabilloud, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 22399 (2014)

Simulations de dynamique moléculaire d'agrégats mixtes acide organique-eau

B. Radola[1] , D. Vardanega[2] , P. Jedlovszky[3,4,5] et S. Picaud[1]

[1]*Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS/Université de Franche-Comté, F-25030 Besançon, France ;*
[2]*PhLAM, UMR 8523 CNRS/Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France ;*
[3]*Lab of Interfaces and Nanosize Systems, Eötvös Loránd Univ., Budapest, H-1117, Hongrie ;*
[4]*MTA-BME Research Group of Technical Analytical Chemistry, Budapest, H-1111, Hongrie ;*
[5]*EKF Department of Chemistry, Eger, H-3300, Hongrie*

Les acides carboxyliques représentent une part significative de la matière organique présente dans la phase aérosols de l'atmosphère. Ces aérosols, qui sont souvent caractérisés par une composition complexe, présentent généralement des groupes carboxyles ou hydroxyles à leur surface qui peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Les aérosols organiques sont donc suspectés d'être des noyaux de condensation efficaces pour la formation de gouttelettes d'eau liquide dans les nuages de la basse troposphère. Un processus similaire est aussi suspecté pour la formation de nuages de glace dans la haute troposphère. L'importance des aérosols organiques dans la physico-chimie de l'atmosphère demande une meilleure compréhension de leur interaction avec les molécules d'eau environnantes, ce à quoi les simulations à l'échelle moléculaire peuvent contribuer. Dans ce travail, nous avons utilisé les méthodes de la dynamique moléculaire (MD) pour étudier les interactions d'aérosols organiques en présence de molécules d'eau. Les aérosols considérés ici sont modélisés par des agrégats de petits acides carboxyliques (acide formique, acétique et propanoïque) placés en interaction avec un nombre variable de molécules d'eau représentant différents taux d'humidité relative [1,2].

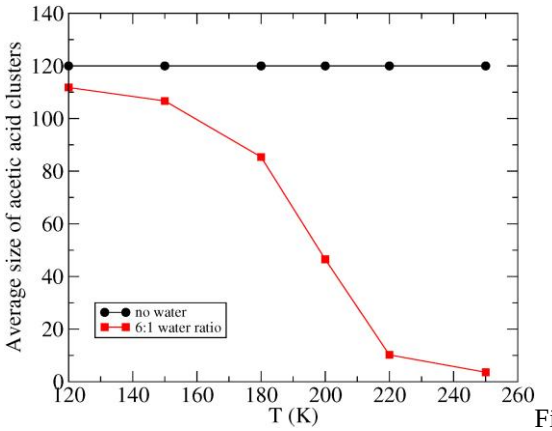
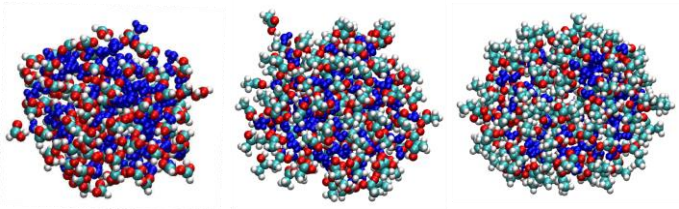


Fig. 1 : Taille moyenne des agrégats d'acide acétique formés dans les systèmes acide-eau correspondant à 0 et 86 mol. % d'eau (courbe noire et rouge, respectivement), en fonction de la température.



(a) (b) (c)

Fig. 2 : Agrégats d'acide (a) formique, (b) acétique et (c) propanoïque en interaction avec des molécules d'eau (clichés issus de simulations de dynamique moléculaire à 200 K.)

Nos résultats montrent que la température et le nombre de molécules d'eau ont une forte influence sur le comportement du système acide-eau (Fig. 1). Différentes situations ont été observées, correspondant soit à l'adsorption d'eau sur un gros agrégat d'acide à basses températures, soit à la formation de gouttelettes constituées d'un mélange de molécules d'acide et d'eau (Fig. 2a) ou de molécules d'acide adsorbées sur un agrégat d'eau (Fig. 2b et 2c) à plus hautes températures. À des températures modérées, une situation intermédiaire est obtenue, caractérisée par une déliquescence partielle du noyau d'acide. Ces résultats représentent une première étape vers la modélisation des noyaux de condensation des nuages par simulations numériques. Ce travail a été supporté par l'Observatoire de Besançon (OSU THETA).

[1] Vardanega, D., Picaud, S. (2014) J. Chem. Phys. 141, 104701.
[2] Radola, B., Vardanega, D., Jedlovszky, P., Picaud, S. (2015) en préparation.

Caractérisation par spectroscopie IRMPD de modifications oxydatives induites sur des résidus d'acides aminés

D.Scuderi, M.Ignasiak, X. Serfaty, P.de Oliveira et C. Houée-Levin

Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000 du CNRS, Université Paris Sud, Bât.349, 15 avenue Jean Perrin, 91405, Orsay Cedex – France

Depuis quelques années, nous nous intéressons à la caractérisation par spectrométrie de masse tandem et spectroscopie IRMPD (InfraRed Multiple Photon Dissociation) de modifications oxydatives induites par des espèces chimiques oxygénées sur des résidus d'acides aminés [1,2]. Au cours de l'oxydation produite sur des peptides contenant la méthionine par les radicaux $^{\bullet}$OH générés par radiolyse γ, le sulfoxide représente le principal composé final de l'oxydation. La formation d'un sulfoxide est une modification post-traductionnelle (PTM) réversible [3]. D'autres produits sont attendus. La formation de ces produits, en compétition avec le sulfoxide, représente des PTMs irréversibles qui peuvent influencer la conformation de protéines en altérant leur activité. De nombreux troubles neurologiques tels que la maladie d'Alzheimer sont en fait associées à une accumulation des protéines oxydées dans l'organisme [4]. Nous présentons ici nos travaux menés pour caractériser les produits finaux de l'oxydation induite par radiolyse γ sur de petits peptides modèles contenants la méthionine (Trp-Met et Met-Trp) ou la s-méthyl cystéine (s-méthyl-glutathion) [5].

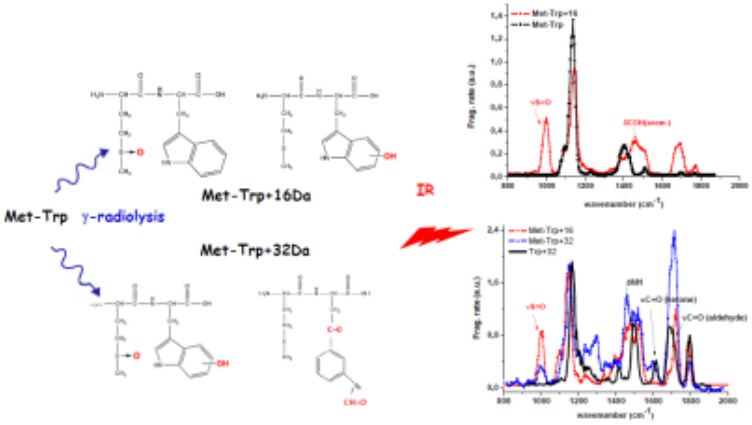


Figure 1 : Produits obtenus au cours de l'oxydation produite par les radicaux $^{\bullet}$OH générés par radiolyse γ sur le dipeptide Met-Trp et leurs signatures spectrales.

Nous avons observé que l'oxydation de ces peptides ne conduit pas aux mêmes produits finaux. Le sulfoxyde a été identifié comme produit final de l'oxydation du s-méthyl-glutathion (GS-Me) et des dipeptides Trp-Met et Met-Trp. La décarboxylation ou la perte d'hydrogène sont les voies principales d'oxydation de GS-Me, alors qu'elles n'ont pas été observées avec Trp-Met et Met-Trp. Nous avons également mis en évidence que le tryptophane est oxydé dans le dipeptide Met-Trp et pas dans Trp-Met.La caractérisation des modes de vibration des acides aminés ou peptides modèles oxydés obtenue grâce à notre technique pourrait se relever par la suite intéressante pour déterminer la nature et l'emplacement des PTMs dans des environnements biochimiques plus complexes.

Références

[1] M. Ignasiak, D. Scuderi, P. de Oliveira, T. Pedzinski, Y. Rayah and C.Houée-Levin, *Chemical Physics Letters*, 502 (2011) 296.
[2] M. Ignasiak, P. de Oliveira, C.H. Levin and D. Scuderi, *Chemical Physics Letters*, 590 (2013) 35-40.
[3] Z. J. Cui, Z. Q. Han and Z. Y. Li, *Amino acids*, 43 (2012) 505-517.
[4] T. Grune, T. Jung, K. Merker and K. J. A. Davies, *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 2004, **36**, 2519-2530.
[5] D. Scuderi, M. Ignasiak,X.Sarfety , P. de Oliveira and C.Houée-Levin soumis PCCP.

Détermination de l'énergie de liaison métal-ligand au sein des complexes biomimétiques

Niloufar Shafizadeh[1], Satchin Soorkia[1], Gilles Grégoire[1], Michel Broquier[1-2], Benoît Soep[3,]

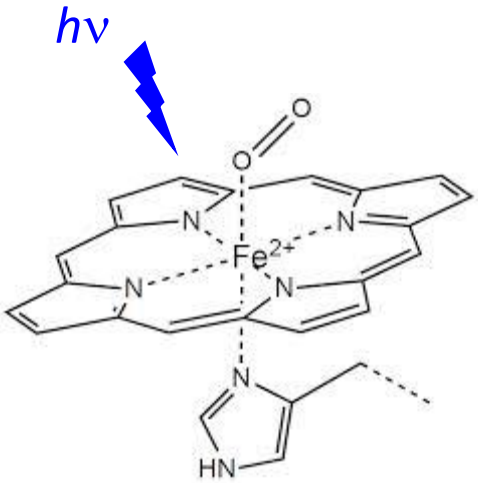
[1]*ISMO, Univ Paris-Sud ; CNRS UMR 8214, bat 210 Univ Paris-Sud 91405 Orsay cedex (France)*

[2]*CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris-Sud/LUMAT FR2764)*

[3]*Laboratoire Francis Perrin CEA/DSM/IRAMIS/LIDyL – CNRS URA 2453, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.*

Parmi les processus chimique présents au sein des espèces vivantes, les réactions de ligandation et déligandation sont les plus répandues. Parmi elles on peut citer le transport du dioxygène au sein des organismes supérieurs. C'est une réaction dont le mécanisme n'est pas tout fait compris, en particulier l'énergie de la liaison n'est pas connue. Les hémoprotèines présent dans le sang fixent de façon réversible l'oxygène moléculaire sur leur site actif appelé Hème, formé d'une Protoporphyrine IX du Fer. La réaction de fixation du dioxygène est une réaction réversible et complexe elle fait intervenir plusieurs partenaires et implique plusieurs configurations électroniques excitées de l'Hème en particulier un changement du degré d'oxydation de l'atome du fer. Le mécanisme électronique de cette réaction est sujet à débat depuis Pauling (1936). De plus l'énergie de liaison fer -ligand n'est déterminée qu'in silico. Au cours de cet exposé je vous parlerai des différentes stratégies que nous avons adoptées pour mesurer cette grandeur indispensable pour modéliser le mécanisme de cette réaction sur des espèces modèles.

Je finirai mon exposé par nos derniers résultats concernant la première observation du complexe Protoporphyrine IX de Fer^{III} ligandé au dioxygène [Hème Fer^{III}-O_2]$^+$, en effet la Protoporphyrine de fer III ne se lie pas avec le dioxygène dans les conditions de température biologique contrairement au Proptoporphyrine du fer II. Nous avons réussi à former cet espèce dans un piège à ions refroidis et en variant la température de formations de ce complexe nous avons déterminé l'énergie de la liaison Fer^{III}-O_2 (0.1 eV). Nous avons également obtenu le spectre d'absorption de cette espèce. C'est la première détermination précise de l'énergie de cette liaison pour comparaison avec le calcul. De plus la caractérisation de la liaison Hème Fer^{III} -O_2 est un premier pas vers la compréhension du mécanisme réactionnel de formation du complexe [Hème Fer^{II}-O_2], incomplètement déterminé.



Modélisation de systèmes moléculaires en matrice d'argon par une approche mixte Density Functional Tight-Binding/Champ de Force

C. Iftner[1], A. Simon[1], M. Rapacioli[1], K. Korchagina[1], F. Spiegelman[1]

[1] *LCPQ (Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques) UMR 5626 Université de Toulouse UPS & CNRS, IRSAMC, Bât 3R1b4, 118 route de Narbonne 31069 Toulouse Cedex04.*

L'étude théorique présentée ici s'inscrit dans le cadre de la volonté de comprendre l'influence de l'environnement sur les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et spectroscopiques de systèmes moléculaires. Nous nous intéressons dans le cas présent à l'influence d'un environnement matriciel (matrice de gaz rare) sur les propriétés de petits agrégats d'eau, pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. Ces études théoriques sont effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de J. Mascetti qui effectue des expériences de photoréactivité de molécules d'hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) avec des molécules et agrégats d'intérêt astrophysique et atmosphérique (Fe, NH_3, H_2O…) en environnement cryogénique (matrice de gaz rare ou glace d'eau) [1].

Afin de décrire l'environnement matriciel, nous avons développé un modèle QM/FF (mécanique quantique/champ de force), où la partie QM décrivant le système moléculaire (HAP, $(H_2O)_n$…) est traitée en SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density Functional based Tight Binding), méthode permettant un traitement rapide de la structure électronique (plus rapide que les approches DFT traditionnelles). L'environnement constitué d'un agrégat d'argon est décrit en champ de force. Ce modèle, validé dans un premier temps sur les propriétés structurales et énergétiques de systèmes $(C_6H_6)^{+/0}$ Ar_n, [2] a été ensuite appliqué à des agrégats d'eau environnés par une « matrice » d'argon, celle-ci étant décrite par un « super » cluster d'environ 350 atomes d'argon de structure cubique faces centrées [3]. Des minima locaux pour ces agrégats - notés ci-après $(H_2O)_n$/Ar (n=1-6) - ont été optimisés. Les agrégats d'eau constitués de moins de 6 monomères, de dimension 2 (linéaire ou cycliques), sont peu déformés par l'environnement matriciel. Dans le cas de l'hexamère, plus complexe car plusieurs isomères sont en compétition, des distorsions intermoléculaires et des perturbations de la matrice ont été identifiées. Nous avons déterminé plusieurs quantités afin de décrire au mieux les propriétés énergétiques des systèmes $(H_2O)_n$/Ar (n=1-6) (énergies de substitution, d'insertion…) et nous avons montré en particulier que pour $(H_2O)_6$/Ar, les isomères Cage, Prism et Bag sont favorisés par rapport au cycle à 6, qui par ailleurs devient plan dans la matrice d'après notre étude.

Les spectres infrarouges (IR) à température finie des systèmes $(H_2O)_n$/Ar (n=1-6) ont été obtenus à partir de simulations de dynamique moléculaire (DM) Born-Oppenheimer en vol à basse température (10-15K de température cinétique), la structure électronique étant décrite au niveau SCC-DFTB/FF. Dans le cas d'une seule molécule d'eau, nos simulations de DM montrent une rotation libre, et l'analyse des spectres IR montre que la matrice induit un décalage vers le rouge des bandes d'élongation de l'eau, en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats de spectroscopie pour les agrégats d'eau (n <7) sont également en accord correct avec les résultats expérimentaux validant indirectement notre approche.

Références

[1] F. Elustondo, M. Dalibart, J. Deroult, J. Mascetti, ***Phys. Chem. Earth C***. **24**, 583 (1999) ; Z. Guennoun, C. Aupetit, J. Mascetti, ***J. Phys. Chem. A*** **115**, 1844 (2011); Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 7340 (2011)

[2] C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman, ***J. Chem. Phys.*** **140**, 034301 (2014)

[3] A. Simon, C. Iftner, J. Mascetti, F. Spiegelman, ***J. Phys. Chem. A***, **119,** 2449-2467 (2015)

Interaction ion – dipôle induit et temps de fragmentation

S. Soorkia[1], C. Dehon[1], S. Sunil Kumar[1], M. Pérot-Taillandier[1], B. Lucas[1], C. Jouvet[2],

M. Barat[1] et J. A. Fayeton[1]

[1]ISMO, UMR8214 du CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud, 91405, Orsay Cedex – France ; [2]PIIM, UMR7345 du CNRS, Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Aix-Marseille Université, 13397, Marseille Cedex 20 – France

Les temps de fragmentation correspondant à la perte du chromophore (rupture de la liaison Cα-Cβ) induite par photo-excitation à 263 nm ont été étudiés pour plusieurs petits peptides contenant le tryptophane ou la tyrosine. Pour les peptides contenant le tryptophane, la perte du chromophore aromatique est observée sous forme d'un fragment ionique (m/z 130) et le temps de fragmentation augmente avec la masse du fragment neutre. En revanche, pour les peptides contenant de la tyrosine, la perte du chromophore aromatique est toujours observée sous forme d'un fragment neutre (masse = 107 uma) et le temps de fragmentation s'avère rapide (< 20 ns). Dans le cas d'une fragmentation binaire produisant un fragment ionique et un fragment neutre, ces différents comportements peuvent s'expliquer par le rôle de l'interaction ion – dipôle induit en voie de sortie dans le complexe formé après la rupture de la liaison Cα-Cβ.

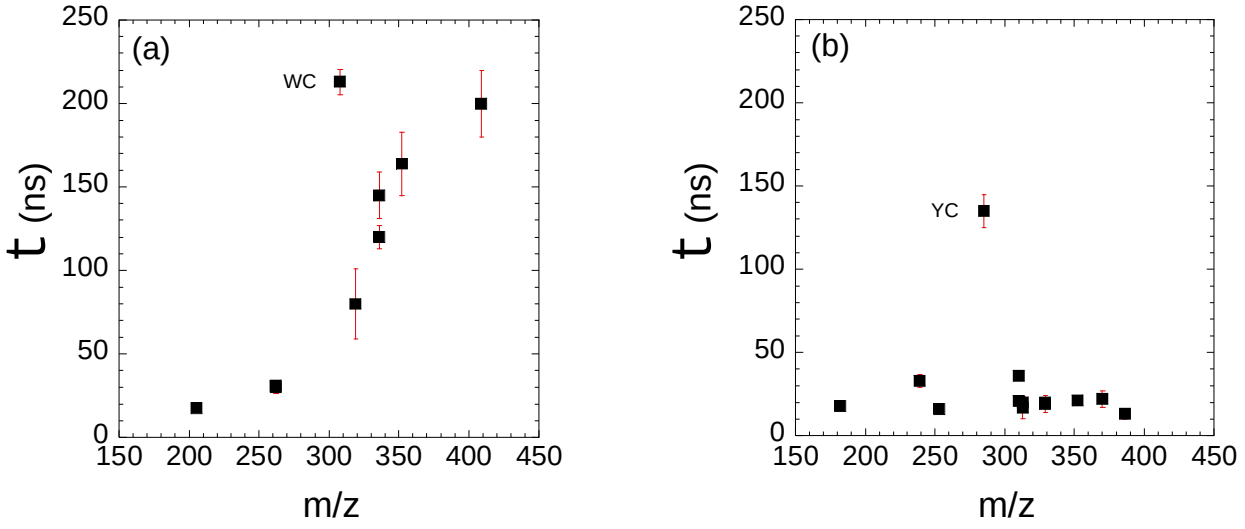


Figure 1 *Evolution du temps de fragmentation (τ en ns) en fonction de la masse molaire des peptides protonés étudiés : (a) peptides contenant le tryptophane comme chromophore UV et (b) peptides contenant la tyrosine comme chromophore UV. Les peptides contenant la cystéine (WC et YC) ont des comportements différents.*

Effets de taille sur les propriétés physiques d'agrégats métalliques

N.Troc[1], M.Hillenkamp[1] et E.Cottancin[1]

[1] *ILM, UMR 5306 CNRS & Université Lyon 1, 69622 Villeurbanne CEDEX*

Les effets de taille de nanoparticules métalliques peuvent être étudiés sous deux angles : D'un côté le rapport surface/volume amène des effets de taille connus, et d'un autre, pour des très petits agrégats, la discrétisation de la structure électronique est à l'origine d'effets quantiques intéressants. Notre but est de corréler ces effets avec la taille, la structure, et les propriétés physiques de ces petites nanoparticules.

A cet effet, une source de vaporisation magnétron est utilisée pour fabriquer ces agrégats métalliques. Ce montage permet un contrôle indépendant de différents paramètres : La distribution de taille sur une gamme de un à plusieurs milliers d'atomes, la composition chimique, et la concentration d'agrégats enfermés dans une matrice co-déposée. Un spectre de masse quadripolaire sert comme filtre de taille pour obtenir une distribution encore plus précise et étroite.

Sur ce poster, nous présentons des résultats issus de différentes méthodes de caractérisations appliquées sur des agrégats d'argent et de cobalts dont le diamètre moyen s'étend de 1 à 5 nm. Les méthodes incluent des mesures de résonance plasmonique, de la spectroscopie électronique à perte d'énergie, de la magnétométrie SQUID, et des mesures de relaxation electron-phonon.

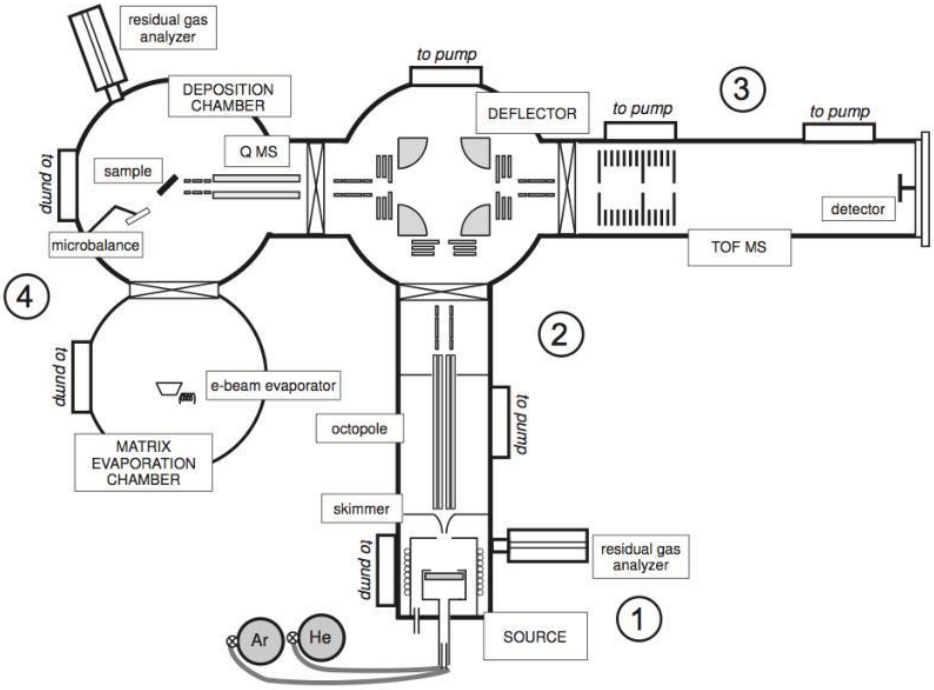


Fig.1 : Montage expérimental de la source pulvérisation magnétron

Liste des participants

GDR EMIE – Plénière 2015 –

Noms	Prénom	Laboratoire	Adresse électronique
ALATA	Ivan	ISMO	aifan.alata@u-psud.fr
ANGELIE	Christian	CEA	christian.angelie@cea.fr
AWALI	Slim	LFP	awalislim@yahoo.fr
BEAULIEU	Samuel	CELIA	beaulieus@emt.inrs.ca
BELZUNCES	Bastien	LCPQ	bastien.belzunces@irsamc.ups-tlse.fr
BERNARD CARLSSON	Louis	UPMC	bernardc@insp.jussieu.fr
BESSAC	Fabienne	INP Purpan	fabienne.bessac@purpan.fr
BLANCHET	valerie	CELIA	blanchet@celia.u-bordeaux1.fr
BONNIN	Maëlle	ISMO	maelle.bonnin@u-psud.fr
BOURGALAIS	jeremy	IPR	jeremy.bourgalais@univ-rennes1.fr
BRAUD	Isabelle	LCAR	braud@irsamc.ups-tlse.fr
BRENNER	Valérie	CNRS	valerie.brenner@cea.fr
BROQUIER	Michel	ISMO	michel.broquier@u-psud.fr
CALVO	Florent	LIP	florent.calvo@ujf-grenoble.fr
CAPRON	michael	IPR	michael.capron@univ-rennes1.fr
CARLES	Sophie	CNRS	sophie.carles@univ-rennes1.fr
CASTA	Romain	LCAR	romain.casta@irsamc.ups-tlse.fr
CHABOT	Marin	IN2P3	chabot@ipno.in2p3.fr
CHAMPEAUX	Jean-Philippe	LCAR	jpc@irsamc.ups-tlse.fr
CHIN	Wutharath	ISMO	wutharath.chin@u-psud.fr
CHIROT	Fabien	ISA	fabien.chirot@univ-lyon1.fr
CIMAS	Alvaro	LAMBE	alvaro.cimas@univ-evry.fr
CLAVAGUERA	Carine	LCM	carine.clavaguera@polytechnique.edu
COMBY	Antoine	CELIA	ant.comby@gmail.com
COUSSAN	Stéphane	PIIM	stephane.coussan@univ-amu.fr
CREPIN	Claudine	ISMO	claudine.crepin-gilbert@u-psud.fr
CUNY	Jérôme	LCPQ	jerome.cuny@irsamc.ups-tlse.fr
DAZZI	Alexandre	LCP	alexandre.dazzi@u-psud.fr
DEDONDER	Claude	PIIM	claude.dedonder-lardeux@univ-amu.fr
DELAUNAY	Rudy	CIMAP	delaunay@ganil.fr
DESFRANCOIS	Charles	LPL	charles.desfrancois@univ-paris13.fr
DOUADY	julie	CNRS	julie.douady@ensicaen.fr
DUBOSQ	Clément	CRIMP	dubosq@ganil.fr

Noms	Prénom	Laboratoire	Adresse électronique
ESTEVES LOPEZ	Natalia	LPIIM	maria-natalia.esteves-lopez@univ-amu.fr
FALVO	Cyril	ISMO	cyril.falvo@u-psud.fr
FRISON	Gilles	LCM	gilles.frison@polytechnique.edu
GADEA	Florent Xavier	LCPQ	gadea@irsamc.ups-tlse.fr
GAIGEOT	Marie-Pierre	LMABE	mgaigeot@univ-evry.fr
GAVEAU	Marc-André	LFP	marc-andre.gaveau@cea.fr
GEORGE	Cristian	IRCE	christian.george@ircelyon.univ-lyon1.fr
GERVAIS	benoit	CEA	gervais@ganil.fr
GLOAGUEN	Eric	LFP	eric.gloaguen@cea.fr
GRÉGOIRE	Gilles	ISMO	gilles.gregoire@u-psud.fr
HABKA	Sana	LFP	sana.habka@cea.fr
HOYAU	Sophie	LCPQ	sophie.hoyau@irsamc.ups-tlse.fr
IFTNER	Christophe	LCPQ	christophe.iftner@irsamc.ups-tlse.fr
JEANVOINE	Yannick	LAMBE	yannick.jeanvoine@univ-evry.fr
JOUVET	christophe	PIIM	christophe.jouvet@univ-amu.fr
KORCHAGINA	Kseniia	LCPQ	kseniia.korchagina@irsamc.ups-tlse.fr
L HERMITE	Jean-Marc	LCAR	jmarc@irsamc.ups-tlse.fr
LE BARBU-DEBUS	Katia	ISMO	katia.le-barbu-debus@u-psud.fr
LE PADELLEC	Arnaud	IRAP	alepadellec@irap.omp.eu
LE PICARD	Sébastien	Uni. Rennes 1	sebastien.le-picard@univ-rennes1.fr
LEITE	Serge-Daniel	Uni. Paris 13	leiteserge-daniel@hotmail.fr
LEPERE	Valeria	ISMO	valeria.lepere@u-psud.fr
LOVRIC	Josip	Labex CaPPA	josip.lovric@univ-lille1.fr
MAHE	Jérôme	Univ. d'Evry	jerome.mahe@univ-evry.fr
MASCETTI	joelle	Univ.Bordeaux	j.mascetti@ism.u-bordeaux1.fr
MICHOULIER	Eric	Univ de Lille 1	eric.michoulier@ed.univ-lille1.fr
MOUDENS	Audrey	Univ de Cergy	audrey.moudens@u-cergy.fr
NIEUWJAER	Nicolas	LPL	nicolas.nieuwjaer@univ-paris13.fr
NOBLE	Jennifer	ISM	jennifer.noble@u-bordeaux.fr
OHANESSIAN	Gilles	CNRS	gilles.ohanessian@polytechnique.edu
PEREZ MELLOR	Ariel Francis	ISMO	ariel-francis.perez-mellor@u-psud.fr
PERNOT	Pascal	LCP	pascal.pernot@u-psud.fr
PINO	Thomas	ISMO	thomas.pino@u-psud.fr
POISSON	Lionel	LFP	lionel.poisson@cea.fr
PORRINI	Massimiliano	ARNA	massimiliano.porrini@inserm.fr
POULLY	Jean-Christophe	CIMaP	poully@ganil.fr
PRIGENT	Christophe	INSP	prigent@insp.jussieu.fr
RABILLOUD	Franck	ILM	franck.rabilloud@univ-lyon1.fr

Noms	Prénom	Laboratoire	Adresse électronique
RADOLA	Bastien	UTINAM	bastien.radola@utinam.cnrs.fr
RAPACIOLI	Mathias	LCPQ	mathias.rapacioli@irsamc.ups-tlse.fr
ROUSSEAU	Patrick	CIMAP	prousseau@ganil.fr
SCUDERI	Debora	LCP	debora.scuderi@u-psud.fr
SENCE	Martine	LCAR	martine.sence@irsamc.ups-tlse.fr
SHAFIZADEH	Niloufar	ISMO	niloufar.shafizadeh@u-psud.fr
SIMON	Aude	LCAQ	aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr
SOLEILHAC	Antonin	ILM	antonin.soleilhac@univ-lyon1.fr
SOORKIA	Satchin	ISMO	satchin.soorkia@u-psud.fr
SPIEGELMAN	Fernand	LCPQ	fernand.spiegelman@irsamc.ups-tlse.fr
TROC	Nicolas	ILM	nicolas.troc@univ-lyon1.fr
ZAMITH	Sébastien	LCAR	sebastien.zamith@irsamc.ups-tlse.fr
ZANUTTINI	David	ICG	zanuttini@ganil.fr