Réunion plénière du Groupe de Recherche du CNRS 3533 « Edifices Moléculaires Isolés et Environnés »

Domaine de Chalès, Nouan-le-Fuzelier

12 – 15 Novembre 2018

Comité d'organisation :

Gilles Grégoire, ISMO, Orsay
Carine Clavaguéra, LCP, Orsay

Comité Scientifique :

F. Calvo, LIPhy, Grenoble
S. Carles, IPR, Rennes
M. Chabot, IPN, Orsay
J. P. Champeaux, LCAR, Toulouse
C. Clavaguéra, LCP, Orsay
M. P. Gaigeot, LAMBE, Evry
G. Grégoire, ISMO, Orsay
J. Mascetti, ISM, Bordeaux
T. Pino, ISMO, Orsay
L. Poisson, LIDYL, Gif/Yvette
P. Rousseau, GANIL, Caen
A. Simon, LCPQ, Toulouse
C. Toubin, PhLAM, Lille

Le comité d'organisation remercie le GDR EMIE, le labex PALM, le département de chimie de l'Université Paris Saclay et la fédération de recherche du CNRS CPPS pour leurs soutiens financiers. Nous sommes aussi très reconnaissants envers le service administration de l'ISMO, Annie Le Gal, Véronique Véron et Sylvie Chabot, pour son aide dans l'organisation de cette conférence.

PROGRAMME

Lundi 12 Novembre

16h00-18h00 Accueil des Participants, Domaine de Chalès

19h30 Diner

Mardi 13 Novembre

Animateur : Christophe Jouvet

- 9h-9h45 : Mario Barbatti, ICR, Marseille

Simulations of Electronic Activated Organic Systems: Advances, Appraisal, Applications

- 9h45-10h15 : Pierre Carçabal, ISMO, Orsay

Les antigènes de Lewis et ses mimiques en phase gazeuse: conformations intrinsèques et effets d'hydratation

10h15-10h45 Pause café

- 10h45-11h15 : Mathias Rapacioli, LCPQ, Toulouse

Propriétés structurales et thermodynamiques d'agrégats métalliques

- 11h15-11h45 : Charles Desfrançois, LPL, Villetaneuse

Spectroscopie IRMPD de complexes métaux-ligands

- 11h45-12h15 : Marwa Abdelmouleh, CIMAP, Caen

Influence des rayonnements ionisants sur la reconnaissance moléculaire antibiotique/récepteur en phase gazeuse

12h30-14h Déjeuner

Animatrice : Joëlle Mascetti

- 14h-14h45 : Olivier Sublemontier, NIMBE, Saclay

Sonder la structure et la réactivité de nanoobjets en phase gazeuse

- 14h45-15h15 : Géraldine Féraud, LERMA, Paris

Photodésorption de glace d'eau par des photons X mous

- 15h15-15h45 : Linjie Zheng, LCPQ, Toulouse

Size-dependent proton localization in hydrated uracil clusters: a joint experimental and theoretical study

15h45-16h15 Pause café

- 16h15 – 18h00 Posters

19h30 Dîner

Mercredi 14 Novembre

Animatrice : Aude Simon

- 9h-9h45 : Sophie Sobanska, ISM, Bordeaux

Microchimie hétérogène de particules atmosphériques

- 9h45-10h15 : Fabienne Bessac, Purpan/LCPQ, Toulouse

Interaction entre pesticide et matière minérale d'un sol : une étude à l'échelle atomique

10h15-10h45 Pause café

- 10h45-11h15 : Adèle Laurent, CEISAM, Nantes

Shedding Light on Donor-Acceptor Stenhouse Adducts (DASA) Photochromism

- 11h15-11h45 : Jérémy Donon, LIDYL, Saclay

Combining Experiment and Theory to Characterise Ion Pairs: from Gas Phase to Solution

- 11h45-12h15 : Emmanuelle Jacquet, CIMAP, Caen

La sonde atomique tomographique: un instrument pour étudier la dynamique et la stabilité de dications sous champ électrique.

12h30-14h Déjeuner

Animateur : Thomas Pino

- 14h-14h30 : Fabien Chirot, ISA, Villeurbanne

Suivi du changement de coordination photo-induit dans un complexe de ruthénium par spectrométrie de mobilité ionique en tandem

- 14h30-15h00 : Intervention responsables GDR (Florent Calvo, Thomas Pino)
- 15h00-16h00 Table ronde

16h00-16h30 Pause café

- 16h30 – 18h00 Posters

19h30 Dîner de Conférence

Jeudi 15 Novembre

Animateur : Fernand Spiegelman

- 9h-9h45 : Guillaume van der Rest, LCP, Orsay

Spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique pour des applications biostructurales : cas de la protéine prion et des oxydations de protéines

- 9h45-10h15 : Katia Le Barbu-Debus, ISMO, Orsay

Effet du mouvement de puckering et de la formation de liaison hydrogène sur le spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel d'une molécule flexible : le 1-Indanol

10h15-10h45 Pause café

- 10h45-11h15: M. Briant, LIDYL, Saclay

Mouvements de grandes amplitudes des complexes C2H2-Gaz rare (Ne, Ar, Kr) à 0,4 K

- 11h15-11h45 : Olivier Durif, IPR, Rennes

Détermination expérimentale de la cinétique et des rapports de branchement des collisions réactives entre espèces neutres aux basses températures

- 11h45-12h15 : Daria Galimberti, LAMBE, Evry

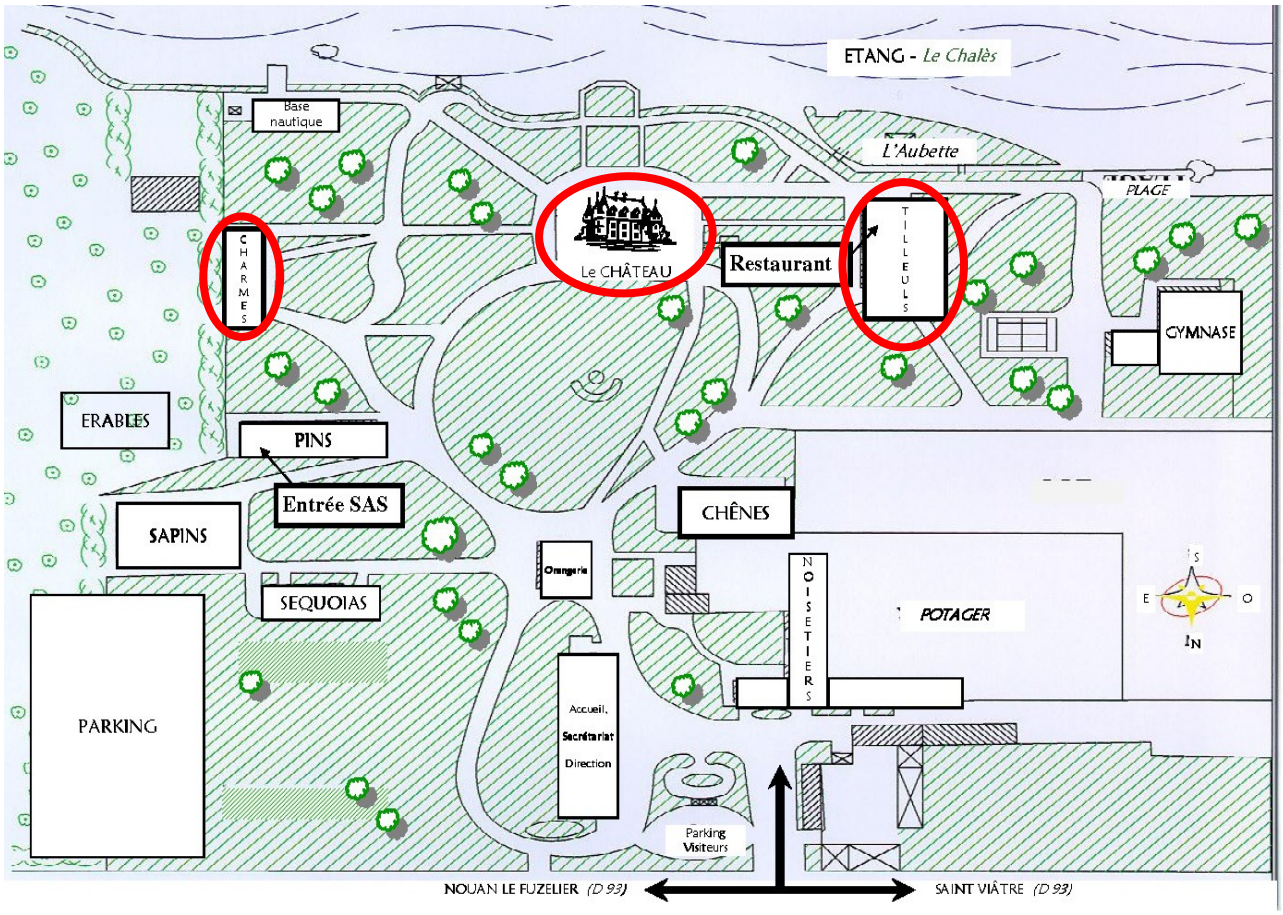
Simplifying the calculations of IR and Raman spectra from DFT-based molecular dynamics simulations

- 12h15 Clôture

12h30-14h Déjeuner

14h Départ Car

Plan du site :



- Les conférences ont lieu dans l'amphithéâtre du bâtiment Les Charmes
- Les séances posters ont lieu dans la salle Impériale du Château
- Les repas sont servis au bâtiment les Tilleuls

Contributions orales

Simulations of Electronic Activated Organic Systems: Advances, Appraisal, Applications

Mario Barbatti

Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, Marseille – France

mario.barbatti@univ-amu.fr - *www.barbatti.org*

Electronically activated organic systems (EAOS) are central to diverse fields, including biology (photosynthesis, vision), health (phototherapy, imaging), and technology (photonics, photovoltaics, photocatalysis). Diversity, plasticity, and low cost make EAOS ideal for a variety of innovations, from solar cells, through sensors, to information storage and display.

EAOS are unequilibrated systems, with multiple competing reaction pathways and time evolution spanning from few picoseconds to microseconds depending on the processes involved. Moreover, they present highly complex electronic densities and often visit geometric conformations with multireference character. Such features make their analysis challenging for both experimentalists and theoreticians, and the synergy between these fields has been the key to characterize these systems.

Computational chemistry of excited states helps by providing insights into the physical-chemical phenomenon, delivering information for the deconvolution of experimental time-resolved data, and predicting properties before and after synthesis. Using computational chemistry in this field faces, however, different challenges, including the development of new functionalities, reliable research protocols, efficient computational methods, and integration with experimental analysis.

In this talk, I will present applications showing how computational chemistry, especially mixed quantum-classical nonadiabatic dynamics, can be used to investigate EAOS [1]. I will also discuss recent methodological advances implemented by our group [2] within the Newton-X platform (www.newtonx.org) and critically appraise the field.

[1] R. Crespo-Otero and M. Barbatti, Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum-Classical Dynamics, Chem. Rev. 118, 7026 (2018).

[2] P. O. Dral, M. Barbatti, and W. Thiel, Nonadiabatic Excited-State Dynamics with Machine Learning, J. Phys. Chem. Lett. 9, 5660 (2018).

Les antigènes de Lewis et ses mimiques en phase gazeuse: conformations intrinsèques et effets d'hydratation

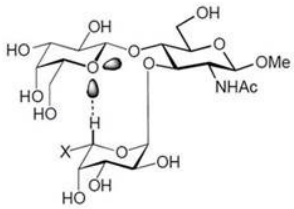
Gildas, Goldsztejn,[1] Gerard O'Connor,[1] Rolando Rafael Lozada Garcia,[1] Ludy Picqueur,[1] Maja Kandziora,[2] Bea Wagner,[2] Arjan Odedra,[2] Beat Ernst,[2] Oliver Schwardt,[2] Martin Smiesko,[3] Pierre Çarçabal.[1]

[1] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay*
[2] *Group Molecular Pharmacy, Pharmacenter, University of Basel, Klingelbergstrasse 50, CH-4056 Basel, Switzerland*
[3] *Group Molecular Modeling, Pharmacenter, University of Basel, Klingelbergstrasse 50, CH-4056 Basel, Switzerland*

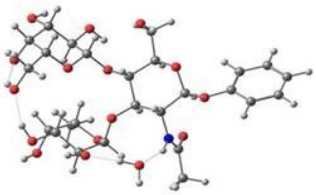
Sialyl LewisX et son trisaccharide l'antigène de Lewis X (LeX) sont d'importants carbohydrates reconnus par plusieurs selectines impliquées dans des processus biologiques pathologiques fondamentaux. Par conséquent, ils ont été la cible de beaucoup de travaux cherchant à créer des molécules artificielles (les mimiques) pour développer de nouveaux médicaments. La reconnaissance moléculaire étant souvent initialement déclenchée par une reconnaissance de forme, une bonne connaissance des préférences conformationnelles d'une molécule est donc un point de départ essentiel pour le design de médicaments mimétiques.

Nous présenterons les propriétés conformationnelles de LeX et de ses complexes hydratés, ainsi que de premières molécules mimétiques. Il s'avère que libre de toute perturbation extérieure, LeX adopte une conformation très différente de la conformation bioactive qui présente un arrangement en « stacking » de ses monosaccharides, stabilisé par une interaction CH → O.[1] En revanche, l'étude des complexes hydrates permet d'accéder à des structures similaires à la conformation bioactive stabilisée dans des agrégats hydrates de grande taille.

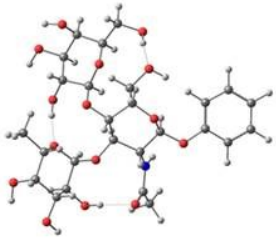
Les mimiques étudiées présentent des propriétés structurales assez différentes de celle de LeX. Ces résultats illustrent l'importance des molécules d'eau structurelles dans la mise en forme et les « réglages fins » des structures bioactives des carbohydrates. Ces effets doivent être bien pris en compte (et donc connus) pour progresser vers une rationalisation du développement de médicaments mimétiques.



Bioactive Lewis X



Stacking conformation Of Lewis X - H_2O



Cooperative conformation of isolated Lewis X

[11] Zierke *et al*, J. Am. Chem. Soc. (2013) **135**, p. 13464

Propriétés structurales et thermodynamiques d'agrégats métalliques

Mathias Rapacioli[1], Nathalie Tarrat[2], Arthur Huguenot[1], Carles Marti[1], Luiz. F. Oliveira[1], Jérôme Cuny[1] et Fernand Spiegelman[1]

[1] *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques LCPQ/IRSAMC, UMR5626, CNRS/Université de Toulouse, France.*

[2] *CEMES, Université de Toulouse, CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France*

Nous étudions les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'agrégats métalliques (métaux nobles : or, argent et de transition : ruthénium) pour des tailles allant des agrégats au bulk [1]. Nous utilisons la Density Functional based Tight Binding (DFTB), pour laquelle nous avons modifié des paramètres existant pour l'or et l'argent [2] et créé un nouveau jeu de paramètre pour le ruthénium. La réalisation d'explorations globales des surfaces de potentiel permet d'identifier les structures les plus stables. Les agrégats d'argent sont souvent construits autour de structures icosaédriques alors que ceux de ruthénium sont souvent construits autour d'un ou plusieurs cubes. Le cas de l'or est assez différent à cause d'une prédisposition pour les structures de type 2D. Cela se traduit par une transition 2D/3D apparaissant pour des tailles plus grandes que pour l'argent et, pour les plus gros agrégats (55, 147), par une déplétion des atomes du cœur (créant des cavités) au profits de la formation de régions planes en surface [3]. Au delà des isomères les plus stables, nous avons caractérisé pour $Au_{20\text{-}55}^{+/0/-}$ et $Ag_{20\text{-}55}^{+/0/-}$ les spectres d'isomères dans une plage d'énergie d'un 1eV au dessus de l'isomère le plus stable [4]. Cette analyse a permis d'interpréter les courbes de capacités calorifiques calculées pour ces systèmes [5]. Elles présentent un effet de charge important pour Au_{20} lié au remplissage total ou partiel d'une HOMO dégénérée. Elles montrent également pour Au_{20} et Ag_{55} un pic très marqué, contrairement à Au_{55} et Ag_{20}, ce que l'on peut relier au fait que qu'Au_{20} et Ag_{55} (symétriques) sont très stables avec un gap de première excitation structurale élevé, contrairement à Au_{55} et Ag_{20}.

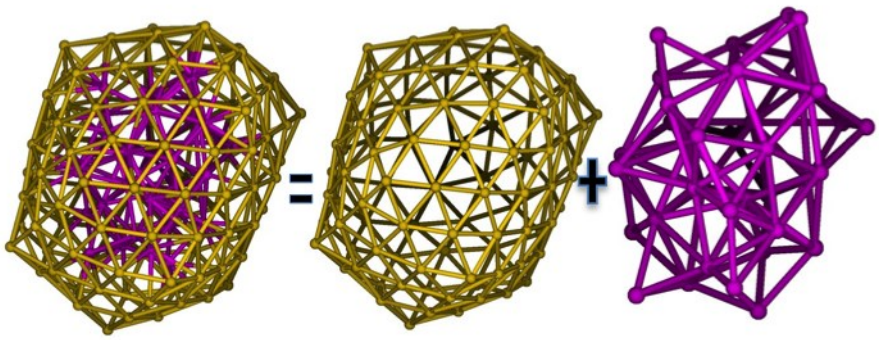


Figure 1 *Agrégat Au_{147} avec une structure cœur désordonné (atomes violets) / coquille à facettes (atomes jaunes)*

[1] Cuny, Tarrat, Spiegelman, Huguenot, Rapacioli, J. Phys.: Cond. Mat., 30, 303001 (2018)

[2] Oliveira, Tarrat, Cuny, Morillo, Lemoine, Spiegelman, Rapacioli, J. Phys. Chem. A, 120, 42, 8469 (2016)

[3] Tarrat, Rapacioli, Spiegelman, J. Chem. Phys, 148, 204308 (2018)

[4] Tarrat, Rapacioli, Cuny, Morillo, Heully, Spiegelman, Comp. Theo. Chem., 1107, 102 (2017)

[5] Rapacioli, Tarrat, Spiegelman, J. Phys. Chem. A, 122, 16, 4092 (2018)

Spectroscopie IRMPD de complexes métaux-ligands

D. Scuderi[1], N. Nieuwjaer[2], F. Lecomte[2], B. Manil[2] et C. Desfrançois[2]

[1] Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex
[2] Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Paris 13, 99 ave J.B. Clément, 93430 Villetaneuse

Les nanoparticules métalliques fonctionnalisées font l'objet de nombreuses études biophysiques notamment du fait de leurs propriétés optiques couplées à leurs possibilités de ciblage et de vectorisation de molécules bioactives au sein des cellules vivantes. Les nanoparticules d'or sont des espèces de choix et la connaissance fine de leurs propriétés structurales et de la stabilité chimique de leurs ligands fonctionnels est très importante pour pouvoir maitriser leurs effets biologiques [1]. Par ailleurs, les nanoparticules d'oxydes de fer sont également très étudiées pour leurs propriétés magnétiques qui permettent de faire de l'imagerie en profondeur mais aussi pour leurs propriétés thermiques et radio-sensibilisatrices [2]. De nombreuses études s'attachent à caractériser l'interface nanoparticule – ligand notamment par des méthodes de spectroscopie IR et RMN [3]. Pourtant, les interprétations sont toujours délicates du fait du manque de contrôle de la stœchiométrie des nanoparticules et de leur couverture en ligands dans la solution.

Dans une approche bottom-up, nous avons étudié non pas des nanoparticules constituées de centaines d'atomes (quelques nm à quelques dizaines de nm) mais des nano-agrégats métalliques ligandés (quelques atomes à quelques dizaines d'atomes métalliques) ou des complexes simples métal-ligand qui permettent une sélection en taille par spectrométrie de masse et une caractérisation fine en phase gazeuse, notamment par comparaison entre spectres IR et calculs de chimie quantique. Même si ces agrégats n'ont pas a priori les mêmes caractéristiques structurales que les nanoparticules, leurs propriétés physico-chimiques spécifiques sont de plus en plus étudiées car elles sont très dépendantes de leurs structures et sont intermédiaires entre celles du couple métal – ligand et celles des nanoparticules fonctionnalisées en solution [4][5]. De plus, les méthodes de production de ces nano-agrégats progressent, ce qui permet notamment d'obtenir en spectrométrie de masse de forts courants d'ions à une masse donnée, que ce soit par des techniques MALDI ou ESI [6][7]. Ainsi, il est maintenant possible d'effectuer des expériences de spectroscopie IRMPD directement sur ces espèces ioniques et d'utiliser ces nano-agrégats comme des modèles pour mieux comprendre les effets de structures et d'interaction métal – ligand. A notre connaissance, ce type d'expériences est resté jusqu'à maintenant très limité à des composés organométalliques ne contenant qu'un seul ion métallique [8][9][10] mais aucun résultat n'a encore été publié sur la spectroscopie IR d'agrégats métalliques ligandés et sélectionnés en masse en phase gazeuse.

Sur deux posters différents, nous présenterons les premiers résultats obtenus soit sur des nano-agrégats d'or commerciaux [*Nanoprobes*] ou des complexes or-glutathion synthétisés par l'équipe de P. Dugourd [6] soit sur des petits complexes contenant 1 ou 2 atomes de fer et quelques ligands de type acétylacétonate, acide caféique ou alendronate (un bisphosphonate), en lien avec l'équipe de L. Motte [11]. On discutera des intérêts et des limitations de ces expériences pour comprendre la structure de ces complexes métaux-ligands.

[1] voir par exemple : http://www.insp.upmc.fr/webornano/nanoparticules-or/applications_biologie_01.html
[2] voir par exemple : S. Laurent et al., Chem. Rev. 108, 2064-2110 (2008)
[3] B. Zhang, B. Yan, Anal. Bioanal.Chem. 396, 973-982 (2010)
[4] L. Shang, S. Dong, G.U. Nienhaus, Nanotoday 6, 401-418 (2011)
[5] Y. Lu, W. Chen, Chem. Soc. Rev. 41, 3594-3623 (2012)
[6] F. Bertorelle et al., J. Phys. Chem. Lett. 8, 1979-1985 (2017)
[7] Y. Lu, W. Chen, Anal. Chem. 87, 10659-10667 (2015)
[8] A. Simon et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 11666-11674 (2004)
[9] M. Butler et al., J. Phys. Chem. A 118 , 4942-4954 (2014)
[10] W.S. Hopkins, Mol. Phys. 113, 3151-3158 (2015)
[11] R. Aufaure et al., Chem. Eur. J. 22, 16022-16027 (2016) ; R. Aufaure et al., New J. Chem. 41,12153 (2017).

Influence des rayonnements ionisants sur la reconnaissance moléculaire antibiotique/récepteur en phase gazeuse

M. Abdelmouleh[1], M. Lalande[1], V. Vizcaino[1], J. Rangama[1], T. Schlathölter[2] et J.-C. Poully[1]

[1]*CIMAP, UMR 6252 (CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Normandie), Caen, France*
[2]*Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747AG Groningen, Pays-Bas*

Les caractéristiques structurales des complexes non-covalents jouent un rôle primordial dans l'activité des molécules d'intérêt biologique, notamment la reconnaissance moléculaire entre un médicament et son récepteur. Par conséquent, la structure des complexes non-covalents entre la Vancomycine, un antibiotique de la famille des glycopeptides, et son récepteur peptidique Ac2-LK-DA-DA a été étudiée en phase condensée et en phase gazeuse [1][2][3]. Il a notamment été montré que la reconnaissance moléculaire spécifique est conservée pour les espèces déprotonées mais pas pour les espèces protonées. Cependant, la réponse de ces systèmes après irradiation par des rayonnements ionisants n'a jamais été étudiée, malgré l'intérêt fondamental de comprendre les processus radio-induits sur la matière biologique. En particulier, nous voulons savoir si la reconnaissance moléculaire est affectée par les rayonnements ionisants.

À travers une collaboration avec le groupe de T. Schlathölter (Université de Groningen, Pays-Bas), nous avons ainsi étudié l'absorption d'un photon VUV et X par des complexes de la Vancomycine avec son récepteur, au moyen d'un montage expérimental permettant l'irradiation des systèmes moléculaires dans un piège à ions radiofréquence couplé à une ligne de faisceau synchrotron. Un spectromètre de masse à temps de vol permet d'identifier les processus d'ionisation, de transfert de charge et de fragmentation moléculaire.

Après l'absorption d'un photon VUV par la Vancomycine isolée doublement protonée, on observe l'ionisation non dissociative, mais aussi la fragmentation du squelette peptidique ainsi que la rupture des liaisons glycosidiques du sucre. D'autre part, le récepteur peptidique Ac2-LK-DA-DA isolé et protoné subit principalement de la fragmentation du squelette après ionisation. Pour le complexe Vancomycine avec son récepteur doublement protoné, nous observons une dissociation complète du complexe après photoabsorption, probablement due au transfert d'énergie interne vibrationnelle après excitation ou/et ionisation. La Vancomycine isolée doublement déprotonée subit le détachement d'un électron et le principal processus observé est la perte de CO2. C'est également le cas pour le complexe doublement déprotoné de la Vancomycine avec son récepteur, nous avons donc constaté que les liaisons non covalentes peuvent être conservées après photoabsorption. De plus, la perte de CO2 provient uniquement de la Vancomycine et non du récepteur, ce qui peut s'expliquer par la structure spécifique du complexe, où le groupe CO2 du récepteur est fortement lié à la poche de liaison de la Vancomycine. Ces résultats sont en accord avec le fait que l'énergie de liaison du complexe déprotoné est plus élevée que celle du complexe protoné. Ils indiquent aussi que la reconnaissance moléculaire persiste en partie lors de l'absorption d'un photon ionisant.

[1] J. C. Poully, G. Grégoire, J. P. Schermann, C. Desfrancois, F. Lecomte, N. Nieuwjaer, B. Manil, *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12*, 3606.
[2] J. C. Poully, F. Lecomte, N. Nieuwjaer, B. Manil, J. P. Schermann, C. Desfrancois, G. Gregoire, R. Ballivian, F. Chirot, J. Lemoine, et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2010**, *297*, 28–35.
[3] C. Brunet, R. Antoine, P. Dugourd, F. Canon, A. Giuliani, L. Nahon, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 064301.

Sonder la structure et la réactivité de nanoobjets en phase gazeuse

Olivier Sublemontier[£],Safia Benkoula[§], Damien Aureau[¥], Christophe Nicolas[§], Minna Patanen[§], Harold Kintz[£], Youri Rousseau[£], Xiaojing Liu[§], Marc-André Gaveau[£], Jean-Luc Le Garrec[₣], Emmanuel Robert[§], Flory-Anne Barreda[£,§], Arnaud Etcheberry[¥], Cécile Reynaud[£], James B. Mitchell[₣] and Catalin Miron[§].

[£]NIMBE-UMR 3685/CEA/CNRS/Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette
[§]Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette
[¥]Institut Lavoisier de Versailles, Université Versailles-St Quentin, 78035 Versailles
[₣]Institut de Physique de Rennes, Université Rennes 1, 35042 Rennes

Les nanoobjets connaissent un intérêt scientifique et applicatif croissant. Un des enjeux majeurs est de relier leurs caractéristiques structurelles avec leurs propriétés singulières. La structure à l'échelle moléculaire de la surface de ces objets est notamment très importante car elle impacte directement leur réactivité et leur comportement dans leur environnement (atmosphérique, biologique, chimique, …). Dans ce cadre, la phase gazeuse présente des atouts inédits, comme l'accès à des informations précises sur l'extrême surface et la possibilité de suivre en temps réel la réactivité dans un milieu donné.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est la technique d'analyse de surface par excellence car elle s'applique sur tout type de matériau. Toutefois, lorsqu'elle est appliquée classiquement à des nano-objets, cette technique fait face à des inconvénients dus aux interactions entre le substrat et l'échantillon ainsi qu'à des effets de charge[1]. Nous présentons une nouvelle approche expérimentale de l'XPS basée sur le couplage du rayonnement synchrotron avec un faisceau de nanoparticules libres, focalisé sous vide par un système de lentilles aérodynamiques[2]. De exemples d'expériences réalisées sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL seront présentés pour illustrer l'efficacité de cette approche.

Dans le premier exemple, la structure de l'interface Si/SiO_2 est sondée sur des nanocristaux de silicium préalablement oxydés. La caractérisation de l'extrême surface a été obtenue pour différentes tailles de nanocristaux compris entre 4 et 80 nm et pour différents traitements oxydants. La technique permet de sonder la présence des différents états d'oxydation à l'interface et d'en déduire une épaisseur de la couche d'oxyde.

Dans le deuxième exemple, l'adsorption d'eau à la surface de nanoparticules de TiO_2 est étudiée en phase gazeuse[3]. Des aérosols secs de TiO_2 sont exposés à une pression de vapeur d'eau contrôlée avant d'être directement analysées par XPS en ligne. La technique permet ici l'observation d'une adsorption majoritairement dissociative de l'eau à la surface du TiO_2 dans sa toute première phase.

D'autres exemples d'utilisation de cette technique à l'étude in situ de réactions chimiques à la surface de certains nanoobjets seront également présentés.

[1] 1. Baer, D. R. et al. **Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles**. *Anal. Bioanal. Chem*. 396, 983–1002 (2010).

[2] Sublemontier, O. et al. **X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles**. *J. Phys. Chem. Lett*. 5, 3399–3403 (2014).

[3] Benkoula, S. et al. **Water adsorption on TiO_2 surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles**. *Sci. Rep.* 5, 15088 (2015).

Photodésorption de glace d'eau par des photons X mous

R. Dupuy[1], M. Bertin[1], G. Féraud[1], M. Hassenfratz[1], X. Michaut[1], T. Putaud[1], L. Philippe[1], P. Jeseck[1], M. Angelucci[2], R. Cimino[2], V. Baglin[3], C. Romanzin[4] and J.-H. Fillion[1]

[1] *LERMA, Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Paris, France.*

[2] *Laboratori Nazionali di Frascati, INFN, Frascati, Italy.*

[3] *CERN,Geneva, Switzerland.*

[4] *Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Orsay, France*

Dans les zones froides du milieu interstellaire, les grains de poussières peuvent être recouverts de couches de glace, dont l'eau est le composant majoritaire. Dans certaines régions telle que les disques protoplanétaires, le rayonnement X peut être intense, mais son effet sur les glaces interstellaires reste méconnu.

Nous avons irradié des glaces d'eau entre 520 et 600 eV, grâce au set-up SPICES 2 installé au synchrotron Soleil (ligne SEXTANTS). Suite à l'excitation de coeur de l'oxygène, la photodésorption de multiples espèces a été observée. Les espèces neutres sont les plus abondantes, alors que les espèces chargées (cations ou anions) sont détectées en plus faible quantité. Les spectres de photodésorption, c'est-à-dire l'intensité de l'espèce photodésorbée en fonction de l'énergie d'excitation, donnent des informations sur les processus mis en jeu, notamment quand ils sont comparés aux spectres d'absorption de la glace. Le rôle des électrons secondaires créés dans la glace a ainsi pu être mis en évidence. D'autres processus ont été dévoilés, comme la dissociation ultrarapide de l'eau, qui libère des protons dont l'énergie cinétique a été mesurée. Toutes ces données montrent la complexité des processus initiés par les excitations de coeur, et la richesse des informations qui peuvent en être tirées, des modifications chimiques aux modifications structurales de la glace.

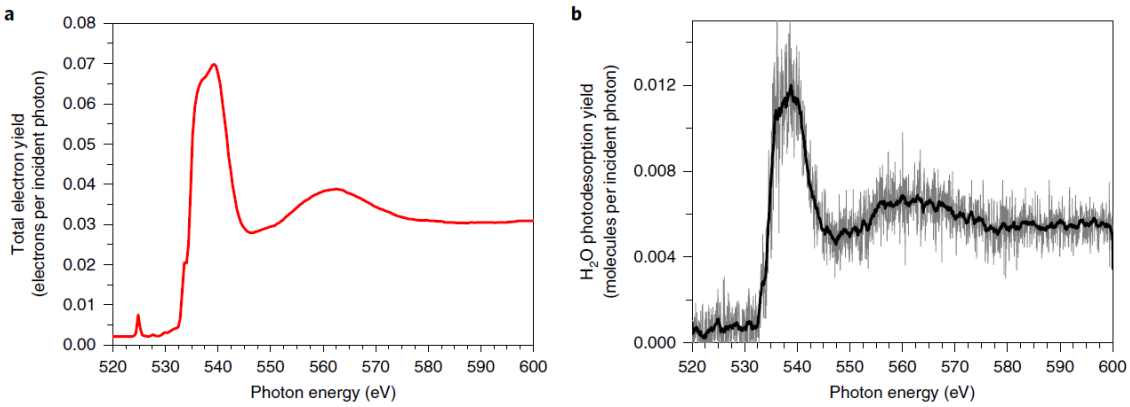


Figure 1 *a. Spectre d'absorption d'une glace d'eau à 15K b. Spectre de photodésorption de la molécule d'eau (Dupuy et al 2018)*

[1] Dupuy R. et al, Nature Astronomy, (2018)

Size-dependent proton localization in hydrated uracil clusters: a joint experimental and theoretical study

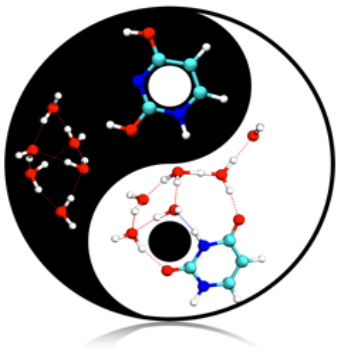
L. Zheng[2] I. Braud[1], S. Zamith[1], J. Cuny[2], and J.-M. L'Hermite[1]

[1] *LCAR, UMR5589, Université de Toulouse and CNRS, Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse–France*

[2] *LCPQ, UMR5626, Université de Toulouse and CNRS, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse–France*

DNA and RNA bases play a very important role in the encoding and expression of genetic information in living systems while water represents the natural medium of many reactions in living organisms. Therefore, it is meaningful to study the interaction of nucleobases with water. For instance, protonated uracil water clusters have been the subject of various experimental and theoretical studies to characterize the gas-phase basicity and proton affinity of uracil. However, those studies have been limited to small water clusters.

We recently performed collisions induced dissociation (CID) experiments at a controlled center of mass collision energy on protonated uracil water clusters $(H_2O)_{n=1\text{-}15}UH^+$ to determine for which number of water molecules evaporation of neutral uracil is observed. The results first appeared inconsistent with the comparison of the proton affinity (PA) of bare uracil and the one of various water clusters.[1-3] To understand this discrepancy, we conducted an exploration of the PES of $(H_2O)_{n=1\text{-}7}UH^+$ clusters combining SCC-DFTB and MP2 calculations to probe the number of water molecules for which the excess proton transfers from the uracil to the water cluster. From the lowest-energy structures determined from our exploration we observed that: (i) for small clusters (when n = 1-2), the proton is on the uracil; (ii) for n = 3-4, the proton is still on the uracil but it has a tendency to be displaced towards adjacent water molecules; (iii) when n is larger than 4, the proton is completely transferred to the water clusters. These results are in full agreement with the CID measurements.



Uracil and water clusters viewed as separate species (yin) or mixed in a single cluster (yang)

[1] Kurinovitch M. A.; Phillips L. M.; Sharma S. & Lee J. K., Chem. Commun. 2354 (2002)
[2] Magnera T. F.; David D. E. & Michl J., Chem. Phys. Lett. 182, 363 (1991)
[3] Cheng H. P., J. Phys. Chem. A, 102, 6201 (1998)

Microchimie hétérogène de particules atmosphériques

S. Sobanska

ISM, UMR5255 du CNRS, Université de Bordeaux, 33405, Talence Cedex – France

L'amélioration de notre compréhension des processus de formation et d'évolution des particules atmosphériques est indispensable à une meilleure évaluation de leurs impacts sanitaires et environnementaux et reflète une demande sociétale croissante sur les questions relatives aux changements climatiques et à la qualité de l'air [1]. Dans la troposphère, les sources de particules d'aérosols sont variées, elles peuvent être d'origine naturelle (sels marins, poussières terrigènes, volcans et émissions biogéniques, feux de forêt) ou d'origine anthropique (transport, chauffage, industrie, agriculture, feux de biomasse). Les particules d'aérosols peuvent également être le résultat de processus physico-chimiques complexes de transformation de la phase gazeuse intervenant dans la troposphère, on parle alors d'aérosols secondaires. La dynamique atmosphérique et le rayonnement solaire influencent fortement le cycle de vie des aérosols (ou vieillissement). La variabilité spatiale et temporelle de la concentration en aérosols ainsi que les mécanismes nombreux et complexes mis en jeu rendent les études de la physico-chimie des aérosols sur leur terrain très ardues. Une connaissance plus approfondie des processus fondamentaux par des études de laboratoire est une aide précieuse à la compréhension du comportement des particules dans l'atmosphère et à la paramétrisation des modèles de chimie-transport atmosphérique comme le démontrent les nombreux travaux publiés. Toutefois, la compréhension des processus à l'échelle des particules « Particle Chemistry » est également indispensable à une meilleure compréhension des processus. En effet, la mise en évidence, par exemple, de la viscosité des particules organiques secondaires [2], de la nature des sites de nucléation en surface des poussières désertiques impliqués dans la formation des nuages [3] ou bien de la réactivité hétérogène des sels de mer [4] montre indéniablement la nécessité des études de microchimie des particules. L'étude microscopique des particules d'aérosol, prélevées dans l'atmosphère ou synthétisées en laboratoire, est difficile en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu. L'acquisition de données sur les processus fondamentaux de microchimie hétérogène atmosphérique se heurte à des difficultés techniques et méthodologiques lors du prélèvement, lors des analyses physico-chimiques et/ou du suivi réactionnel *in situ,* et nécessite l'utilisation d'outils analytiques véritablement appropriés à la taille des particules d'aérosols.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail qui sera présenté. Nous montrerons dans une première partie, la nécessité du développement des méthodologies analytiques adaptées à la taille des particules en s'appuyant principalement sur des techniques de spectroscopie optique. Ces méthodologies sont ensuite appliquées à l'étude de particules prélevées dans l'atmosphère et à des particules « modèles » synthétisées en laboratoire. Dans une seconde partie, nous montrerons à travers de quelques exemples, l'utilisation de dispositifs expérimentaux originaux permettant de simuler en laboratoire les processus physico-chimique à l'échelle d'une particule et/ou de la surface de particules d'intérêt atmosphérique.

[1] IPCC, Climate Change 2014: Synthesis Report - Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2014

[2] A. Virtanen et al., Nature, 467, 824-827 (2010)

[3] M. A. Freedman, J. Phys. Chem. Letters, 6, 3850-3858 (2015)

[4] A. P. Ault, et al., PCCP, 15, 6206-6214 (2013)

Interaction entre pesticide et matière minérale d'un sol : une étude à l'échelle atomique

F. Bessac[1,2], B. Belzunces[2], C. Cuny[2], P. Benoit[3], L. Mamy[3], R. Servien[4], E. Latrille[5], V. Rossard[5], D. Patureau[5], F. Martin-Laurent[6] et S. Hoyau[2]

[1] *Toulouse INPEIPURPAN, 75 voie du TOEC, BP57611, 31076 Toulouse cedex 3 – France*

[2] *LCPQ, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, CNRS UMR5626, Université Paul Sabatier, Bat. 3R1b4, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 09 – France*

[3] *UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Univ. Paris-Saclay, F-78850, Thiverval-Grignon*

[4] *UMR TOXALIM, INRA, Univ. de Toulouse, F-31027 Toulouse*

[5] *LBE, INRA, F-11100 Narbonne*

[6] *AgroSup Dijon, INRA, , Univ. Bourgogne, AgroEcologie F-21000 Dijon*

Lorsqu'un pesticide est appliqué sur les cultures une partie des molécules actives se déposent sur les sols d'où elles peuvent être entraînées par l'eau d'irrigation ou les précipitations vers le sous-sol. Les horizons profonds d'un sol sont essentiellement inorganiques contrairement aux couches de surface où la matière organique est plus présente. La compréhension des propriétés de rétention et de dégradation des pesticides est fondamentale en science du sol pour pouvoir comprendre le devenir de ces molécules et limiter leurs effets nocifs sur l'environnement, en particulier, la pollution de l'eau. Notre travail vise l'obtention de connaissances sur les processus d'adsorption et de désorption des pesticides sur une argile, les argiles étant les principaux constituants de la matière minérale d'un sol.

Nous suivons une procédure étape par étape. A chaque étape, la complexité du système traité est croissante. Trois pesticides, fenhexamide (fongicide), atrazine et métamitrone (herbicides), choisis à l'aide de l'outil TyPol [1], sont à l'étude. D'abord, ces pesticides sont étudiés en phase gazeuse en DFT en bases de gaussiennes : i) isolés ; ii) en interaction avec des cations libres du sol, Na^+ et Ca^{2+}. Dans un deuxième temps, l'interaction de ces pesticides solvatés ou non avec une surface d'argile (Ca^{2+}-montmorillonite, smectite dioctaédrique) est étudiée par le biais de simulations de dynamique moléculaire en DFT périodique en bases d'ondes planes.

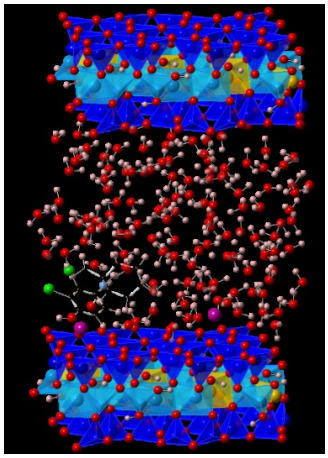


Figure 1 *Instantané de l'espace interfeuillet (d'une épaisseur de 18 Å environ) de la Ca^{2+}-Montmorillonite en interaction avec une molécule de fenhexamide solvatée par l'eau.*

[1] Servien R., Mamy L., Li Z., Rossard V., Latrille E., Bessac F., Patureau D., Benoit P. Chemosphere 111, 613 (2014).
[2] Belzunces B., Hoyau S., Benoit M., Tarrat N., and Bessac F. Journal of Computational Chemistry 38, 133 (2017)
[3] Benoit P., Mamy L., Servien R., Li Z., Latrille E., Rossard V., Bessac F., Patureau D., Martin-Laurent F. Science of the Total Environment 574, 781 (2017)
[4] Belzunces B., Hoyau S., Cuny J., Bessac F. Computational and Theoretical Chemistry 1117, 220 (2017)

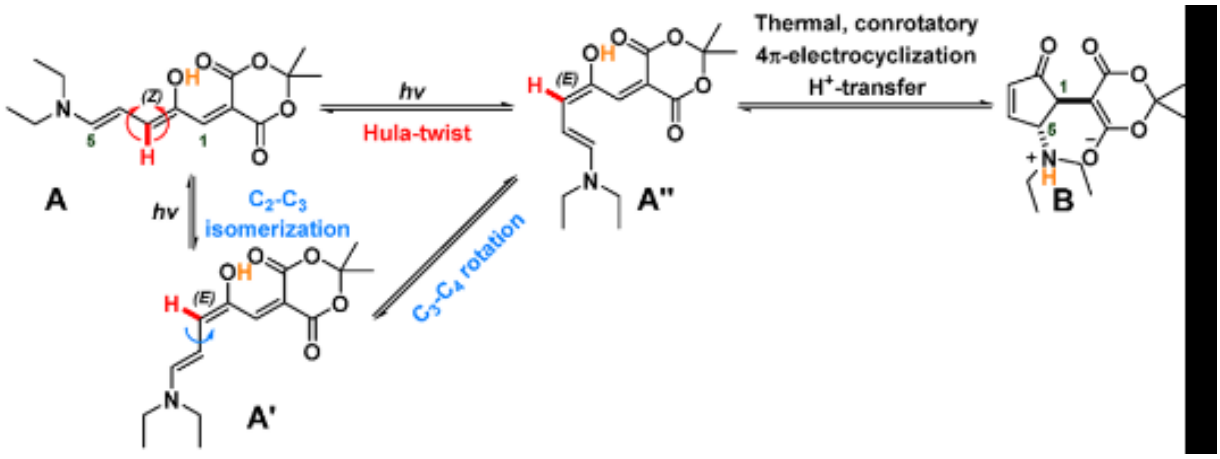
Shedding Light on Donor-Acceptor Stenhouse Adducts (DASA) Photochromism

Adèle Laurent

University of Nantes, CEISAM UMR 6230, 2 rue de la Houssinière 44322 Nantes Cedex 3, France.

The majority of organic photochromic materials employ azobenzenes (AZ), spiropyrans (SP), or diarylethenes (DA) due to their excellent performances (large conformational changes and high fatigue resistance). However, they are often triggered by high-energy irradiation, which can cause photodamage of healthy cells or photodegradation of the studied materials. Within that framework, a new class of negative photochromes, named donor–acceptor Stenhouse adducts (DASAs) has recently emerged and siplays highly interesting photochemical properties [1]. DASAs are T-type photoswitches showing reversible photochromism between a spatially extended coloured and hydrophobic π-conjugated form (**A**) and a compact colorless and hydrophilic zwitterionic form (**B**).

In this work performed in collaboration with Feringa's and Foggi's groups, we will present the recent investigations on DASA photochromes. We will show how theoretical tools (DFT and TD- DFT) succeed to get deeper insights into ultrafast time-resolved pump-probe spectroscopy in both the visible and IR regions. Such an interplay allowed us (i) to understand the mechanism including the actinic step (**A'** or **A"**) [2]; (ii) to figure out the importance of the hydroxy group critical in the **A** to **B** pathway [3]; and (iii) to investigate the solvent effects on photoswitching kinetics and equilibria [4].



[1] S. Helmy, S. Oh, F. A. Leibfarth, C. J. Hawker, et J. R. de Alaniz, J. Org. Chem. **79**, 11316 (2014). D. Bleger et S. Hecht, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 54, 11338 (2015). M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, et G. A. Woolley, Acc. Chem. Res. **48**, 2662 (2015).

[2] M. Di Donato, M. M. Lerch, A. Lapini, A. D. Laurent, A. Iagatti, L. Bussotti, S. P. Ihrig, M. Medved, D. Jacquemin, W. Szymański, W. J. Buma, P. Foggi, B. L. Feringa* J. Am. Chem. Soc. **139**, 15596 (2017).

[3] M. M. Lerch, M. Medved, A. Lapini, A. D. Laurent, A. Iagatti, L. Bussotti, W. Szymański, W. J. Buma, P. Foggi, M. Di Donato,* B. L. Feringa* *J. Phys. Chem. A* **122**, 955 (2018).

[4] M. M. Lerch, M. Medved, A. Lapini, A. D. Laurent, A. Iagatti, L. Bussotti, W. Szymański, W. J. Buma, P. Foggi, M. Di Donato,* B. L. Feringa* Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 8063 (2018).

Combining Experiment and Theory to Characterise Ion Pairs: from Gas Phase to Solution

J. Donon[1], S. Habka[1], T. Véry[2], V. Brenner[1], M. Mons[1], and E. Gloaguen[1]

[1] *LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France*

[2] *IDRIS-CNRS, Campus Universitaire d'Orsay, BP 167, 91403 Orsay cedex*

In solution, ion pairs consist of a positive ion (cation, z^+) and a negative ion (anion, z^-) bonded together by the attractive electrostatic forces between them, forming supramolecular neutral complexes. Several types of ion pairs coexist: contact (CIP), solvent-shared (SIP) and solvent-separated (SSIP), in equilibrium with free ions (FI) (Figure below); the distributions of all these species depend on many parameters, and especially the ion concentration. Ion pairing occurs frequently in environments that are naturally rich in ions like seawater, inorganic atmospheric aerosol particles, or living organisms, and thus is of central importance in understanding chemical and biological processes in solution. Ion pairing is suspected to be involved in many ion specific effects but remains a gray area despite the numerous experiments carried out in solution in the past decades. In addition, theoretical chemistry approaches often struggle to establish a quantitative picture of ion pairing. A striking example of the difficulties encountered is given by recent studies on carboxylate anions paired with alkali metal cations which have led to inconsistent conclusions.[1,2]

Relying on the IR spectroscopy of isolated neutral ion pairs recently developed in our group,[3] we investigated ion pairs between carboxylate anions and alkali metal cations by using an original approach where gas phase results are used as an input to refine high level quantum chemistry calculations in solution, leading to an unprecedented level of accuracy in vibrational frequency prediction. First, gas phase studies focused on a series of isolated contact ion pairs ([M^+, Ph-CH_2-COO^-] with M= Li, Na, K, Rb, Cs) for which UV and conformer-selective IR spectra have been recorded. These experiments provided vibrational frequencies of the carboxylate stretch enabling us to assess the accuracy of mode-dependent scaled harmonic frequency calculations at the RI-B97-D3/dhf-TZVPP level. This level of calculation has then been employed on large water clusters embedding a free acetate ion or its CIPs or SIPs with a sodium cation to obtain the individual vibrational spectra of these species in solution. These theoretical results show that the spectral signature of the carboxylate stretch significantly differs between CIPs, SIPs and FI, paving the way to their identification by IR or Raman spectroscopy in solution. Comparison with the experimental spectra existing in the literature for the sodium[1] demonstrate that the vibrational signature of FI fits that of molar solutions, and contradicts the interpretation of Rudolph et *al.*.[1]

This work demonstrates that this novel approach combining theory and experiments, in the gas phase and in solution, provides useful insights in the characterization of ion pairing.[4]

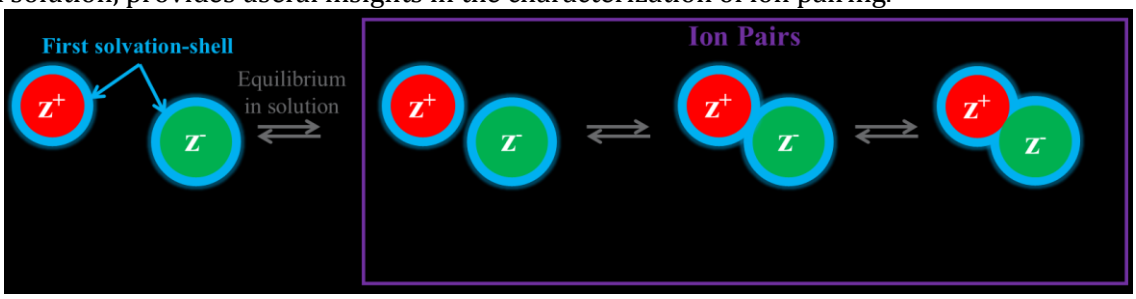


Figure 1 *Ion pairs between a cation of charge z^+ and an anion of charge z^-*

[1] Rudolph, W. W.; Fischer, D.; Irmer, G. Dalton, Trans., 43 (8), 3174 (2014)
[2] Aziz, E. F.; Ottosson, N.; Eisebitt, S.; Eberhardt, W.; Jagoda-Cwiklik, B.; Vácha, R. J., P.; Winter, B., J. Phys. Chem. B, 112, 12567 (2008)
[3] Habka, S.; Brenner, V.; Mons, M.; Gloaguen, E., J. Phys. Chem. Lett., 7 (7), 1192 (2016)
[4] Habka, S.; Véry, T.; Donon J.; Vaquero-Vara, V.; Tardivel, B.; Mons, M.; Brenner, V.; Gloaguen, E. (to be submitted)

La sonde atomique tomographique: un instrument pour étudier la dynamique et la stabilité de dications sous champ électrique.

E. Jacquet, J. Douady, P. – M. Anglade, D. Zanuttini et B. Gervais

CIMAP UMR 6252, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, Boulevard Henri Becquerel BP5133, 14070 Caen cedex 5 – France

La sonde atomique tomographique est un outil d'analyse chimique en trois dimensions résolue à l'échelle nanométrique [1]. L'analyse est basée sur la reconstruction des trajectoires des ions émis par une pointe. En réalisant un échantillon sous forme d'une aiguille très fine dont le rayon de courbure à la pointe est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et en appliquant sur cette aiguille une tension d'une dizaine de keV, on peut créer un champ électrique de l'ordre de quelques dizaines de V/nm, comparable à celui ressenti par les électrons de valence d'une molécule. La pointe présente de grandes similitudes avec un agrégat chargé : la surface du matériau soumis à un tel champ est instable et une faible perturbation (une excitation laser IR par exemple) suffit à déclencher l'émission d'ions. Ces ions émis sont collectés par un détecteur maintenu à un potentiel électrique nul. La mesure du temps de vol des ions et leur localisation sur le détecteur permet de déterminer la nature chimique du fragment puis d'identifier sa position de départ sur la pointe.

Nous présentons des résultats obtenus pour des pointes d'AlGaN [2], de SiO_2 [3], de ZnO [4] et de carbure de tungstène. On observe la présence de dications moléculaires et la mesure des temps de vols corrélés révèle une dissociation en cours de vol pour certains d'entre eux. La variation temporelle du champ électrique dans le référentiel de l'ion émis permet d'analyser la stabilité des fragments moléculaires entre 1 et 100 ps environ. La simulation de la dynamique des dications en présence du champ électrique révèle deux processus de dissociation. Pour les temps courts (1 à 2 ps), le champ électrique déforme substantiellement les surfaces d'énergie potentielle (PES) de la molécule par couplage de son dipôle avec le champ électrique et par polarisation. Pour les temps plus longs, la déformation des PES devient négligeable et le temps de vie intrinsèque de la molécule lié en particulier au couplage spin-orbite entre états électroniques excités contrôle la dissociation. L'existence de ce dernier processus révèle la formation d'états électroniques excités lors de la formation du fragment moléculaire à la surface.

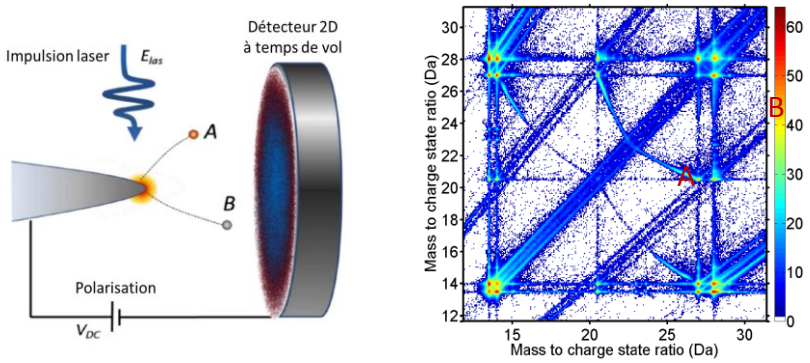


Figure 1 : *Schéma de la sonde atomique tomographique – Spectre de masse corrélé pour $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$.Les lignes repérées par A et B proviennent de la dissociation retardée de AlN^{2+} et Al_2N^{3+} respectivement.*

[1] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography:Put Theory into Practice* (Academic Press, 2016), Chap. II, ISBN: 978-0-12-804647-0

[2] D. Zanuttini, J. Douady, E. Jacquet, P.-M. Anglade, I. Blum, E. di Russo, L. Rigutti, F. Vurpillot and B. Gervais, J. Chem. Phys. **XXX**, xxxx (2018)

[3] D. Zanuttini, I. Blum, L. Rigutti, F. Vurpillot, J. Douady, E. Jacquet, P.-M. Anglade, and B. Gervais, J. Chem. Phys. **147** (2017) 164301, doi: doi.org/10.1063/1.5001113

[4] D. Zanuttini, I. Blum, L. Riguti, F. Vurpillot, J. Douady, E. Jacquet, P.-M. Anglade and B. Gervais, Phys. Rev. A **95** (2017) 061401(R), doi: 10.1103/PhysRevA.95.061401

Suivi du changement de coordination photo-induit dans un complexe de ruthénium par spectrométrie de mobilité ionique en tandem

C. Choi,[1] L. MacAleese,[2] P. Dugourd,[2] F. Chirot [3]

[1] *Korea Basic Science Institute, Cheongju – Republic of Korea*

[2]*Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière UMR 5306, Villeurbanne*

[3]*Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques UMR 5280, Villeurbanne*

Les complexes de ruthénium impliquant des ligands sulfoxide présentent des propriétés photochromiques particulièrement intéressantes, potentiellement exploitables pour l'élaboration de matériaux innovants. En particulier, le mode de liaison des ligands sulfoxides peut être modifié (de O à S ou de S à O) par l'absorption de lumière. Cette modification affecte en retour le spectre d'absorption du complexe.

En combinant la spectrométrie de masse et la spectrométrie de mobilité ionique (IMS) à une irradiation par laser, nous avons pu étudier les mécanismes d'isomérisation en phase gazeuse d'un complexe contenant un atome de ruthénium lié à deux bi-pyridines (bpy) et à deux molécules de diméthyl-sulfoxide (DMSO). Trois isomères différents ont pu être isolés par IMS pour les ions $[Ru\text{-}bpy_2\text{-}DMSO_2]^{2+}$ et attribués aux trois formes possibles de coordination du DMSO, impliquant soit l'atome d'oxygène, soit l'atome de souffre de chaque molécule. Les processus de transition entre ces différentes formes ont pu être caractérisés par des expériences d'IMS en tandem. Les chemins d'isomérisation associés ont été étudiés d'une part à l'état électronique fondamental, à travers l'excitation collisionnelle des molécules sélectionnées, et d'autre part après une excitation électronique provoquée par l'irradiation laser (Figure 1). Des expériences de spectroscopie d'action nous ont de plus permis de mettre en évidence les propriétés d'absorption des différents isomères identifiés.[1] L'ensemble de ces résultats est en accord avec les prédictions théoriques récentes. [2]

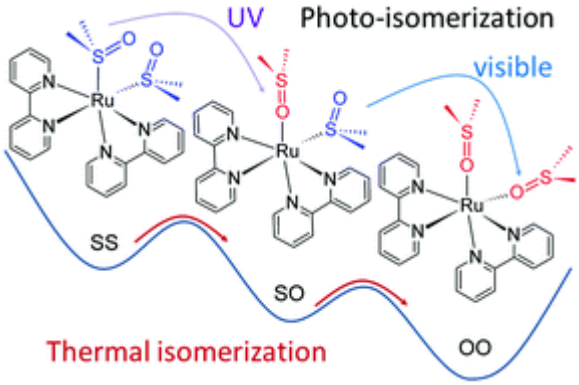


Figure 1 *Chemins d'isomérisation en phase gazeuse entre les différents isomères de* $[Ru\text{-}bpy_2\text{-}DMSO_2]^{2+}$.

[1] C. M. Choi, L. MacAleese, P. Dugourd, M. C. Choi, F. Chirot. Photo-induced linkage isomerization in the gas phase probed by tandem ion mobility and laser spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 12223.
[2] A. J. Göttle, F. Alary, I. M. Dixon, J.-L. Heully, M. Boggio-Pasqua. Unravelling the S → O Linkage Photoisomerization Mechanisms in cis - and trans -[Ru(bpy) 2 (DMSO) 2] 2+ Using Density Functional Theory. Inorg. Chem. 2014, 53, 6752.

Spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique pour des applications biostructurales : cas de la protéine prion et des oxydations de protéines

G. van der Rest[1], J. Bohl[1], F. Halgand[1], A. Gatin[1], L. Huart[1], C. Sicard[1], H. Rezaei[2], N. Moniaux[3]

[1] *Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, Université Paris Sud / Université Paris Saclay, 91405 Orsay Cedex – France*

[2] *Virologie et Immunologie Moléculaire, UR982, Institut National de la Recherche Agronomique, Domaine de Vilvert, 78350 Jouy en Josas – France*

[3] *Physiopathologie et traitements des maladies du foie, UMR 1193, Université Paris Sud, Centre Hépato-biliaire, Hôpital Paul Brousse, 94870 Villejuif - France*

En 2015, notre équipe a fait l'acquisition d'un spectromètre de masse couplé à la mobilité ionique de type *travelling wave* pour des études biostructurales. Cette instrumentation permet d'ajouter à la spectrométrie de masse la possibilité de séparer les espèces en phase gazeuse suivant leur section efficace de collision. Ceci ouvre des perspectives importantes, notamment pour la caractérisation structurale de biomolécules, en phase gazeuse évidemment mais aussi en solution, lorsque les conditions de désolvatation et de transfert sont bien maîtrisées. Deux exemples de ces travaux illustreront cet exposé.

La protéine prion est impliquée dans des maladies neurodégénératives léthales. La pathogénicité est liée à sa propension à subir une conversion structurale d'hélice α vers des feuillets β. Dans ce contexte, nous avons cherché à utiliser le couplage de la spectrométrie de masse avec la mobilité ionique pour échantillonner les différentes structures qui pourraient coexister en solution, et l'influence de multiples paramètres sur ces équilibres. Le couplage de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec l'IMS-MS permet de s'affranchir d'espèces oligomériques à long temps de vie. Cette combinaison unique nous a permis de montrer l'existence de formes oligomériques à courtes durées de vie qui permettent une conversion entre des formes conformationnelles distinctes de la protéine PrP.

Les processus d'oxydation de protéines conduisent aussi à des changements structuraux ayant une incidence biologique. La centrine a été montré comme se dimérisant en présence de radicaux $OH^{\bullet}$ formés par radiolyse [1]. Nous avons cherché sur des peptides modèles à reproduire ce processus pour en comprendre les bases moléculaires. Le couplage de la chromatographie liquide (LC) avec l'IMS-MS a été nécessaire pour mettre en évidence la diversité d'isomères pour les produits formés, qui contraste avec l'unique produit observé pour la protéine entière, montrant une forte évolution de la réactivité avec la taille des systèmes.

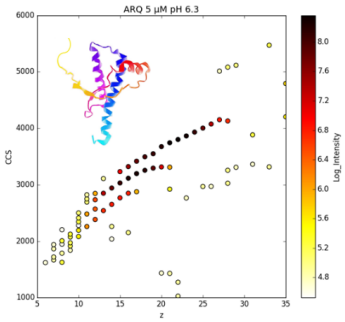


Figure 1 *Familles conformationnelles de la protéine prion observées en mobilité ionique*

[1] E. Brun et al. *Int. J. Radiat. Biol.* **86**, 657 (2010)

Effet du mouvement de puckering et de la formation de liaison hydrogène sur le spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel d'une molécule flexible : le 1-Indanol

Katia Le Barbu-Debus[1], Arne Scherrer[2,3], Aude Bouchet[1], Daniel Sebastiani[3], Rodolphe Vuilleumier[2] and Anne Zehnacker[1]

[1]*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay*
[2]*PASTEUR, Département de chimie, Ecole normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, Paris*
[3]*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie,von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle, Germany*

L'influence de la flexibilité et de la formation de liaison hydrogène sur les spectres IR et VCD (Dichroïsme Circulaire Vibrationnel) a été étudiée pour une molécule flexible : le 1-Indanol ; dans un solvant apolaire (CCl_4) et dans un solvant polaire aprotique (DMSO)[1].
Les spectres expérimentaux, IR et VCD, obtenus par spectroscopie à transformée de Fourier sont comparés à la fois à des calculs statiques grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des calculs reposant sur la dynamique moléculaire premiers principes (FPMD), dans le cadre de la DFT, en en utilisant la théorie de la perturbation des vitesses des noyaux (NVPT). Dans le chloroforme, solvant pour lequel aucune liaison intermoléculaire ne se forme, le solvant est considéré de façon implicite. Les calculs statiques ne reproduisent pas parfaitement le spectre et l'amélioration apportée par les calculs FPMD est de rendre compte des effets d'anharmonicité et de température. En revanche, dans le cas du DMSO, les trajectoires FPMD ont mis en évidence la formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire à longue durée de vie entre le 1-indanol et une molécule de DMSO. C'est pourquoi des calculs statiques de type « cluster in the bulk » reposant sur des complexes 1 :1 entre le 1-indanol et une molécule de DMSO sont très satisfaisants. Ils peuvent être améliorés en prenant en compte les conformères de plus hautes énergies obtenus lors de la génération des trajectoires de dynamique moléculaire.

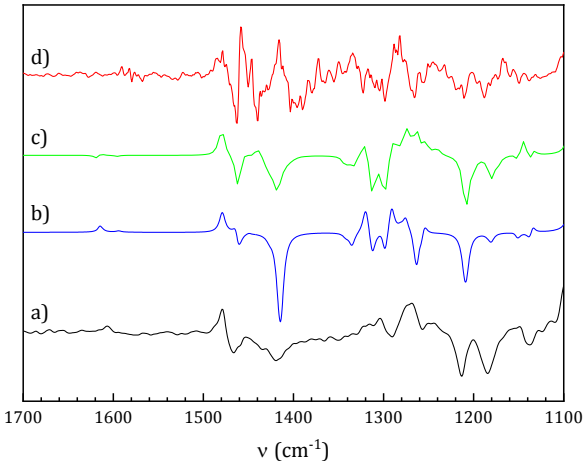


Figure 1 *a) Spectre VCD expérimental du (S)-1-indanol dans le DMSO. Spectre VCD simulés obtenus par b) la moyenne pondérée des spectres VCD de complexes (S)-1-indanol/DMSO les plus stables dans un continuum de DMSO calculés au niveau B3LYP/6-31G++(d, p) c) la moyenne des 124 conformères extraits de la trajectoire NVT MD réoptimisés en B3LYP/6-31G++(d, p) d) d'après les analyses NVPT moyennées de deux trajectoires NVE*

[1] Katia Le Barbu-Debus, Arne Scherrer, Aude Bouchet, Daniel Sebastiani, Rodolphe Vuilleumier and Anne Zehnacker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 14635, (2018)

Mouvements de grandes amplitudes des complexes C_2H_2-Gaz rare (Ne, Ar, Kr) à 0,4 K

Marc Briant[1], Alexandra Viel[2], Ephriem Mengesha[1], Marc-André Gaveau[1], Benoît Soep[1], Jean-Michel Mestdagh[1], Pierre Jamet[2], Jean-Michel Launay[2] et Lionel Poisson[1].

[1] LIDYL, UMR 9222 CEA-CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.
[2] Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) - UMR 6251, F-35000 Rennes, France.

L'existence des complexes moléculaires faiblement liés reposent sur un jeu de forces opposées et de très faibles intensités qu'il est difficile de modéliser. L'étude de la structure et de la dynamique de tels complexes permet de tester rigoureusement les modèles théoriques les décrivant. Par ailleurs, si ces complexes évoluent dans un milieu quantique, alors, la question de l'interaction réciproque de deux objets quantiques se pose également. C'est dans ce contexte que les complexes acétylène-gaz rare solvatés dans une gouttelette d'hélium ont été étudiés. Les gouttelettes d'hélium sont utilisées à la fois comme des micro-réacteurs pour confiner et former des complexes dont la stœchiométrie est maîtrisée à l'échelle moléculaire et comme milieu quantique de taille finie puisqu'elles sont superfluides ($T_{goutte} \approx$ 0,4 K $\approx$ 34 µeV). Lorsque les gouttelettes ont capturé la molécule de C_2H_2 et l'atome de gaz rare, ces derniers migrent et s'associent car leur énergie d'association ($\approx$ 6,2 meV pour C_2H_2-Ne) est bien supérieure à la température de l'agrégat.

Des spectres infrarouges (voir figure 1) ont été enregistrés dans le domaine de fréquence qui correspond à l'étirement antisymétrique C-H (n_3) de l'acétylène. Les spectres sont enrichis par la présence d'une résonance de Fermi ($n_3=n_2+n_4+n_5$) ainsi que l'existence de deux types de molécule d'acétylène: para et ortho non relaxé. La technique dite " HElium NanoDroplet Isolation" (HENDI)[1-3] qui a été utilisée pour acquérir ces spectres. Des simulations de ces spectres ont été réalisées afin de pouvoir extraire les paramètres permettant de comprendre comment les composantes superfluides et non-superfluides de la gouttelette d'hélium sont couplées à la rotation des complexes. Pour réaliser ces simulations, il a fallu déterminer les états liés des complexes puis calculer les forces d'oscillateur et enfin sommer toutes les transitions obtenues précédemment. Les états liés des complexes ont été obtenus par le programme BOUND de Jeremy Hutson[4, 5] pour C_2H_2-Ne et par le programme VRBoundScat[6-8] pour C_2H_2-Ar, Kr. Dans le premier cas, de simples coefficients de Hönl-London sont suffisants pour calculer les forces d'oscillateur (rotation quasi libre de C_2H_2 par rapport à Ne) alors que dans le second, celles-ci sont calculées explicitement. L'interprétation complète des résultats expérimentaux et théoriques sera détaillée lors du colloque.

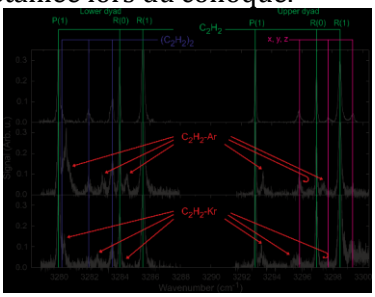


Figure 1 *Spectres de C_2H_2 et de ses complexes avec Ar et Kr dans la région de l'étirement antisymétrique C-H. Les molécules sont hébergées dans des gouttelettes d'hélium.*

[1] F. Stienkemeier, J. Higgins, W.E. Ernst, G. Scoles, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 3592-3595.
[2] M. Briant, E. Mengesha, P. de Pujo, M.A. Gaveau, B. Soep, J.M. Mestdagh, L. Poisson, PCCP, 18 (2016) 16414-16422.
[3] M. Briant, A. Viel, E. Mengesha, M.-A. Gaveau, B. Soep, J.-M. Mestdagh, P. Jamet, J.-M. Launay, L. Poisson, accepté (PCCP), (2018).
[4] J.M. Hutson, MOLSCAT (BOUND/FIELD) computer code, in: release (Ed.), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK), 2015.
[5] J.M. Hutson, Chem. Phys. Lett., 151 (1988) 565-569.
[6] A. Viel, J.M. Launay, J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 6529-6535.
[7] G. Guillon, A. Viel, J.M. Launay, J. Chem. Phys., 136 (2012).
[8] A. Simoni, A. Viel, J.M. Launay, J. Chem. Phys., 146 (2017).

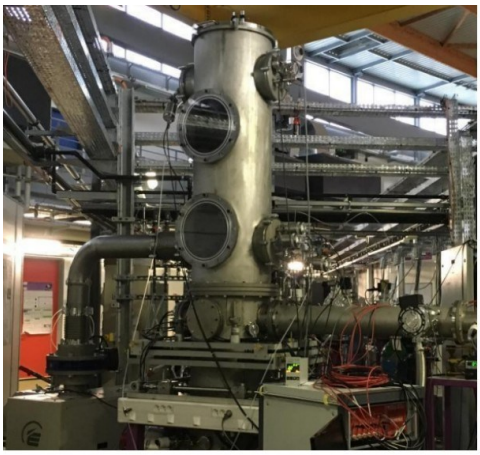
Détermination expérimentale de la cinétique et des rapports de branchement des collisions réactives entre espèces neutres aux basses températures

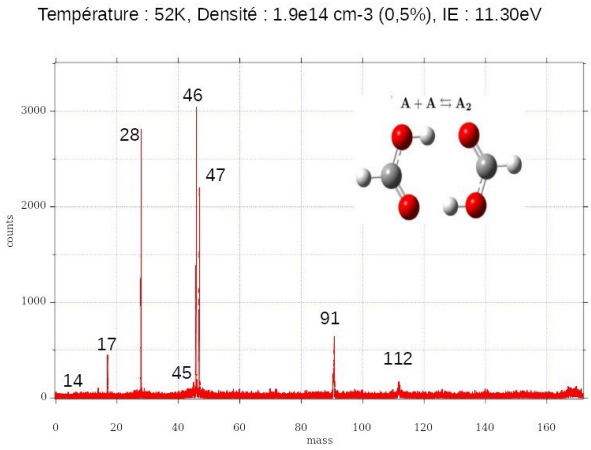
O. Durif[1], M. Capron[1], A. Bénidar[1], L. Biennier[1], A. Canosa[1], J. Courbe[1], G.A. Garcia[2], J.F. Gil[2], L. Nahon[2], I.R. Sims[1], J. Thiévin[1], S.D. Le Picard[1]

[1] *Institut Physique de Rennes – Rennes France).*

[2] *Synchrotron SOLEIL - Gif Sur Yvette (France).*

Comprendre les mécanismes élémentaires des réactions en phase gazeuse, en particulier aux très faibles températures, est d'un intérêt fondamental, et permet d'aider à modéliser des environnements gazeux tels que les atmosphères terrestres et planétaires ou les nuages interstellaires.
Peu de données sont néanmoins disponibles sur les collisions réactives dans ces milieux gazeux froids notamment en raison des contraintes expérimentales. L'instrument, CRESUSOL, développé à l'Institut de physique de Rennes en collaboration avec le groupe de la ligne DESIRS à SOLEIL vise à répondre à cette problématique. Le principal objectif scientifique de ce projet est de déterminer de manière systématique la cinétique et les rapports de branchements des réactions à basse température (<100 K).
Pour réaliser cette performance un écoulement supersonique uniforme généré par une tuyère de Laval est associé à un spectromètre de masse à temps de vol en coïncidence photoélectron-photoion (PEPICO). Le montage expérimental original sera présenté ainsi que les premiers résultats sur la cinétique de dimérisation de l'acide formique HCOOH à 50 et 70 K, et la détection de C 4H2 résultant de la réaction entre C2H et C2H2 à 50 K.





L'instrument CRESUSOL sur la ligne DESIRS à SOLEIL et un spectre de masse du dimère de l'acide formique

Simplifying the calculations of IR and Raman spectra from DFT-based molecular dynamics simulations

D. R. Galimberti[1], Simone Pezzotti[1], Marie-Pierre Gaigeot[1]

[1] *LAMBE UMR8587, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand, Bat Maupertuis, 91025 EVRY, France*

dariaruth.galimberti@univ-evry.fr

We present our recent work on the simplification of the calculation of IR, Raman and non-linear SFG spectra from DFT-based molecular dynamics simulations (DFT-MD). In order to calculate these spectra from DFT-MD, one has to Fourier transform the time-correlation function of the dipole moment (IR), polarisability tensor (Raman) of the investigated system.

Calculating a molecular dipole or molecular polarisability tensor has a computational cost, which is computationally expensive especially when dealing with large molecules and complex condensed matter systems such as liquids and interfaces. It is especially crucial when one is interested in the IR/Raman spectrum marker bands of a specific fragment in molecular system(s) (gas-phase) or in the spectrum of solute(s) immersed in liquid (water), as one does not want to get the IR/Raman spectrum of the whole system, which would be the default route if one calculates the dipole/polarisability tensor of the simulation box. On the contrary one wants to evaluate the dipole/polarisability tensor of each single molecule/functional group of the system, and thus extract the IR/Raman/SFG spectrum only of chosen molecules/functional group(s) within the whole system. This requires applying a localization procedure of the wavefunction of the whole system (the only entity known) onto each molecule of the condensed system at each time step of the trajectory. This can now routinely be done through e.g. a Wannier localization procedure. This is however computationally costly to achieve at each time-step of the dynamics, and the cost can be estimated as roughly doubling/tripling the computational cost of the trajectory.

We have recently developed a method[1] to avoid such computational cost and instead rely on Fourier transforms of time-correlation functions of velocities, weighted by well-chosen observables. Velocities being natural variables from the dynamics, these Fourier transforms are computationally calculated for free. Observables such as APT tensors for IR spectroscopy and Raman tensors for the Raman spectroscopy have been chosen for the necessary weights/pre-factors.

We will present our methodology, and will demonstrate how it works for molecules (of increasing complexity and flexibility) in the gas phase, for the liquid phase and for solid/liquid water interfaces. We will show how good the IR spectra can be in comparison to the exact calculation. We will show applications in the 3000-4000 cm^{-1} stretching region but also in the low-frequency THz domain below 600 cm^{-1}.

[1] Galimberti, D. R., Milani, A., Tommasini, M., Castiglioni, C. & Gaigeot, M.P. J. Chem. Theory and Comp. 2017 13(8), 3802-3813

Posters

Effect of a complex environment on radiation damage: *DNA sequences into liquid microdroplets containing radiosensitizers and polypeptides*

Ali Beydoun[1], Frédéric Lecomte[1], Nicolas Nieuwjaer[1],
Charles Desfrançois[2] and Bruno Manil[1]

[1]*Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS (UMR 7538), F-93430 Villetaneuse, France*
[2]*CNRS (UMR 7538), Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13, Université Sorbonne Paris Cité, F-93430 Villetaneuse, France*

Nowadays, hadrontherapy is a powerful emergent technique used in cancer therapy, especially for deep-seated tumors. The advantages of ion beams in cancer treatment with respect to conventional radiotherapy with photons and electrons are well known, due to their characteristic Bragg peak, small lateral spreading and increased relative radiobiological effectiveness. However, a number of important scientific issues have not been resolved, especially those related to DNA damage assessment at the molecular level.

The main objective is to develop an original method (see Fig. 1) to study indirect effects of irradiation, combining the advantages of the in vivo and of the *in vaccuo* approaches currently used. This experimental project is based on the development of a new technique to put biomolecules in the gas phase, using a home-made soft laser desorption from liquid microdroplets directly into vacuum, and on the coupling of this new source with an irradiation platform and a mass spectrometry analysis. This provides a unique opportunity to study the action of radical species on pertinent biomolecular systems in the liquid phase and to apprehend the understanding of processes at the molecular level by the use of gas phase analysis techniques. In parallel, metal nanoparticles will be also included in the target in order to elucidate their enhancing effect on the radiobiological efficiency of ion irradiation, with the aim to determine the role of radiosensitizers in radical production qualitatively and quantitatively. This knowledge is essential for optimizing methods for cancer treatment based on nanoparticle enhanced hadrontherapy.

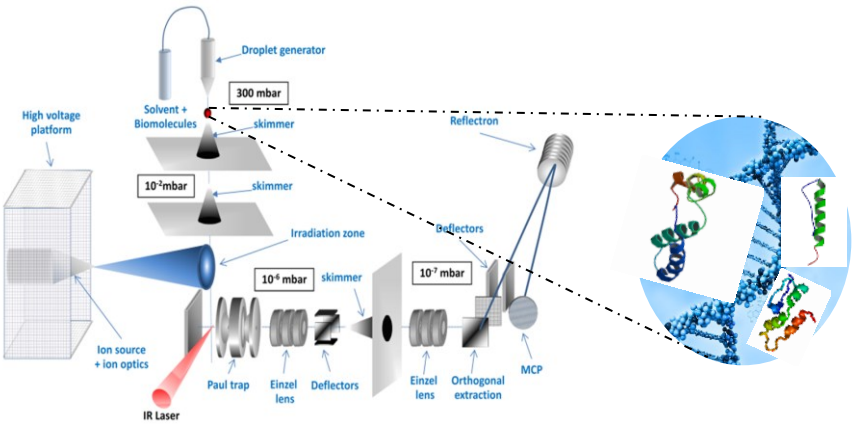


Figure1. *Schematic view of the experimental set-up*

Acknowledgements: We gratefully acknowledge funding from INSERM-INCa (Grant BIORAD).

Elucidation de la structure de molécules chirales par dichroïsme circulaire vibrationnel et modélisation moléculaire

Antoine Roblin[1,2], Carine Clavaguéra[1], Katia Le Barbu-Debus[2], Anne Zehnacker[2]

[1] *Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Université Paris-Sud CNRS UMR 8000, Université Paris-Saclay, 91450 Orsay Cedex*

[2] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay*

L'étude de molécules chirales et de leur sensibilité à l'environnement chimique contribue au développement de la chimie médicinale et de la pharmacologie. Les techniques spectroscopiques récentes sont les outils de choix pour y parvenir. Parmi elles, le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) est très sensible aux conformations ainsi qu'aux interactions moléculaires, dont il constitue une excellente sonde. Pour aider à l'interprétation des spectres expérimentaux, nous mettons en œuvre différents outils de la modélisation moléculaire basés à la fois sur la chimie quantique et sur la mécanique classique afin de simuler les spectres.

Nos travaux actuels portent sur la compréhension de la structure de molécules montrant un mouvement d'inversion de cycle, comme les dérivés du cyclohexane, dans différents environnements chimiques. Nous présenterons ici les premiers résultats obtenus pour la molécule de trans-1,2-cyclohexanediol pour laquelle des spectres IR et VCD ont été enregistrés dans différents solvants. Les explorations extensives des surfaces d'énergie potentielle sont réalisées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire associée à un champ de forces polarisable pour déterminer les conformations les plus stables. Ensuite les spectres IR et VCD sont calculés par chimie quantique.

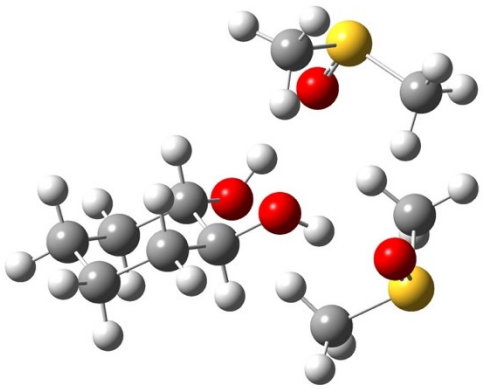


Figure 1 *Molécule de trans-1,2-cyclohexanediol (S, S) complexée à 2 molécules de DMSO*

Transfert d'hydrogène par effet tunnel dans le 2-Chloromalonaldehyde en matrice

A. Gutiérrez Quintanilla[1,2], M. Chevalier[1], R. Platakyte[1,3], J. Ceponkus[3], C. Crépin[1]

[1] *Institut des Science Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bât.520, Campus d'Orsay, 91400 Orsay - France*

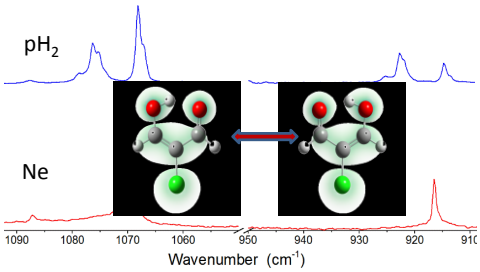
[2]*Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Universidad de La Habana. Ave. Salvador Allende No. 1110, Quinta de los Molinos, La Habana 10400, Cuba.*

[3]*Institute of Chemical Physics, Vilnius University, Sauletekio av. 9 bat. III, L-10222 Vilnius, Lithuania.*

Le malonaldéhyde (MA) dans sa forme énol (Figure 1) est une molécule modèle pour l'étude théorique et expérimentale du transfert d'hydrogène au sein d'une liaison hydrogène intramoléculaire (LHI). Nous avons isolé le dérivé chloré (MACl), le 2-chloromalonaldéhyde (Figure 1), dans diverses matrices cryogéniques afin d'étudier les effets d'environnement sur le transfert d'hydrogène intramoléculaire. Dans le cas de MA, le dédoublement des niveaux vibrationnels par effet tunnel est bien caractérisé en phase gazeuse [1] mais totalement absent en matrice de gaz rare [2]. Nous avons enregistré le spectre infrarouge de MACl isolé en matrice. Certaines bandes apparaissent dédoublées dans certaines matrices. Ce dédoublement a été attribué à un éclatement tunnel des niveaux vibrationnels [3]. Il est particulièrement bien défini dans la matrice « quantique » de parahydrogène (pH_2) alors que le passage tunnel est bloqué en matrice de néon.

Figure 1 : *Formes énol chélatées du malonaldehyde (MA) et du 2-chloromalonaldehyde (MACl)*

Les effets de température, d'irradiation, d'interaction avec l'orthohydrogène contenu dans le pH_2 solide [4] apportent plusieurs informations qui seront discutées et les résultats sur MACl seront comparés au cas de MA.



[1] N.O.B. Lüttschwager, T.N. Wassermann, S. Coussan and M.A. Suhm, *Mol. Phys.* **111**, 2211 (2013).
[2] A. Trivella, T.N. Wassermann, C. Manca Tanner, N.O.B. Lüttschwager and S. Coussan, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 2376 (2018).
[3] A. Gutiérrez-Quintanilla, M. Chevalier, R. Platakyte, J. Ceponkus, G. A. Rojas-Lorenzo and C. Crépin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20,** 12888 (2018).
[4] A. Gutiérrez-Quintanilla, M. Chevalier, J. Ceponkus, R.R. Lozada García, J.-M. Mestdagh, and C. Crépin, *Faraday Discussions*, DOI: 10.1039/c8fd00080h (2018).

Excited state dynamics of protonated RNA/DNA bases in a cryogenically cooled ion trap: the case of uracil

J. Dezalay[1,2], S. Soorkia[1,2], M. Broquier[1,2] and G. Grégoire[1,2]

[1] *ISMO, UMR8214 du CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay - France*

[2] *CLUPS, FR2764 du CNRS, Centre Laser de l'Université Paris-Sud (CLUPS/LUMAT), Univ. Paris-Sud, CNRS, IOGS, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay - France*

Photochemical damage to DNA by UV absorption is one of the main causes of a possible mutagenic effect affecting the genetic material.[1] It has been suggested that the excited state dynamics of these heterocycles has played a decisive role in the natural selection of the building blocks of life.[2] The excited state dynamics of DNA has indeed received much attention in the past thanks to the continuous advances in ultrafast spectroscopic techniques[3] and computational methodologies.[4]

The group has recently demonstrated that the full-time scale excited state dynamics can be followed up to milliseconds through an original pump–probe photodissociation scheme applied to cryogenic ion spectroscopy.[5-7] These spectroscopic studies rely on action spectroscopy, in which the absorption of a UV photon promotes the system in the excited state that ultimately leads to fragmentation. Cryogenic ion spectroscopy allows deciphering the lowest energy conformers through their energy-resolved vibronic spectra. Besides, cold ion traps offer the unique opportunity of extending the experimental time window for time-resolved dynamics over seconds as compared to what can be done for neutral molecules streamed in supersonic expansion.

In protonated cytosine,[8] the locally excited $^1\pi\pi^*$ state decays in the femtosecond range toward long-lived charge transfer and triplet states with lifetimes ranging from microseconds to milliseconds, respectively. A three-step mechanism ($^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1CT \rightarrow {}^3\pi\pi^*$) has been proposed where internal conversion from each state can occur leading ultimately to fragmentation in the ground electronic state.

We are currently working on protonated uracil. The UV photodissociation spectrum consists of two sets of vibronic progressions reflecting the presence of two tautomers, which have been previously assigned to the excitation of the locally excited $\pi\pi^*$ state that bears the oscillator strength for the UV excitation of the *keto* and *enol* tautomers of protonated uracil.[9] The locally excited state in these two systems have very different lifetimes: a few ns for the *keto* form and subpicosecond for the *enol* form, which is characterized by the line width broadening of the vibronic spectrum. However, the pump-probe and fragmentation kinetics experiments show the presence of a long-lived state for both tautomers, which could be associated to a triplet state ($^3\pi\pi^*$).

References:

[1] Schreier, W. J. et al., Annu. Rev. Phys. Chem. 66, 497 (2015)
[2] Chen, I. A. and de Vries, M. S., Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 20005 (2016)
[3] Zewail, A. H. J. Phys. Chem. A 104, 5660 (2000)
[4] Improta, R. et al., Chem. Rev. 116, 3540 (2016)
[5] Soorkia, S. et al., J. Phys. Chem. Lett. 5, 4349 (2014)
[6] Broquier, M. et al., J. Phys. Chem. A 120, 3797 (2016)
[7] Soorkia, S. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 23785 (2016)
[8] Broquier, M. et al. J. Phys. Chem. A 121, 6429 (2017)
[9] Berdakin, M., et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 10643 (2014)

Spectroscopic characterization of amorphous carbonaceous cluster.

Clément Dubosq, Aude Simon, Mathias Rapacioli

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – IRSAMC UMR 5626 CNRS Université de Toulouse, France

The interstellar medium (ISM) is a carbon-rich medium with an active carbon chemistry. Given our currents knowledges on interstellar matter, carbon can be found under different forms from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous grains that can be characterized by their spectroscopic signatures. In particular, a set of mid-infrared emission bands, the so-called AIBs (for Aromatic Infrared Bands) has been assigned to a PAHs population[1]. However, despite a longstanding synergy between observations, experiments and theoretical studies, a specific carrier for these AIBs has not been clearly identified. In particular the presence of polycyclic aromatic aliphatic mixed hydrocarbons (PAAMHs) or amorphous carbon grains has not been ruled out.
In the context of the PACHYNO[2] project (Probing the diversity of Astrophysically relevant Carbon and Hydrogen NaNO particules), in collaboration with ISMO and LiPHY, we determine the characteristics of amorphous carbonaceous and hydrocarbonaceous structures. We perform our analysis using the "Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding" (SCC-DFTB) electronic structure method, which can be viewed as an approximate DFT scheme. The goal of the project is to establish correlation between structural and spectroscopic features, and to consider their possible contributions to the AIBs. Our contribution to this project consists in extensive SCC-DFTB calculations to determine the minimal energy structures and to simulate the IR absorption spectra of a diversity of carbon and hydrogenated carbon clusters structures of sizes ranging from 24 to 60 carbon atoms. We used as starting point the structures obtained by Falvo *et al.* with their parametrized REBO potential. In this presentation, I will show the evolution of the harmonic absorption infrared spectra as a function of energy. Finally, I will compare our computed spectra to astronomical spectra.

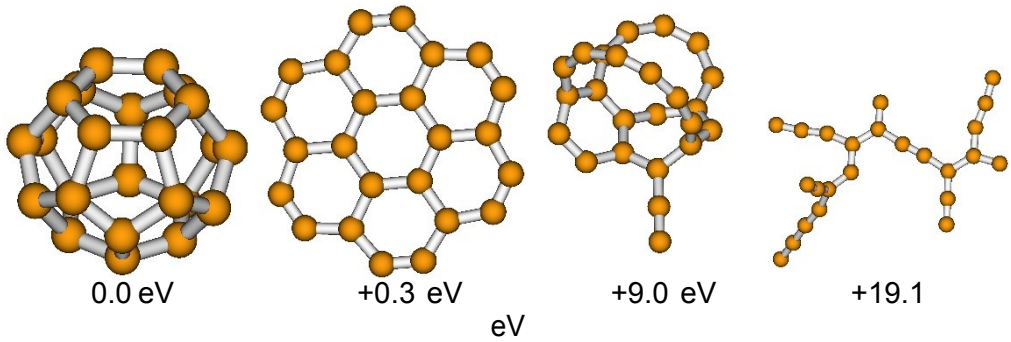


Figure 1: Examples of relaxed isomer of C_{24} optimized at the SCC-DFTB level.

KEYWORD: carbonaceous cluster, astrophysics, spectroscopy, DFTB, ISM, AIB

[1] Tielens, A. G. G. M. (1998). Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust. The Astrophysical Journal, 499(1), 267.

[2] ANR PACHYNO, ANR-16-CE29-0025-02

Velocity distribution of molecules evaporated from $H^+(H_2O)_4$

L. Feketeová[1], F. Berthias[1], H. Abdoul-Carime[1], F. Calvo[2], B. Farizon[1], M. Farizon[1] and T. D. Märk[3]

[1] *Université de Lyon; Université Claude Bernard Lyon1; Institut de Physique Nucléaire de Lyon, CNRS/IN2P3 UMR 5822, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

[2] *Univ Grenoble 1, CNRS, LIPhy UMR 5588, F-38041 Grenoble, France*

[3] *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Leopold Franzens Universität, 6020 Innsbruck, Austria*

The velocity of molecules evaporated from $H^+(H_2O)_4$ is measured by velocity map imaging in combination with the correlated ion and neutral time-of-flight mass spectrometry technique [1-8] (COINTOF MS). A single high-velocity collision with an Ar atom leads to energy deposition in the droplet via the electronic excitation of one of the molecules. After excitation, the out-of-equilibrium nanodroplet relaxes via the sequential evaporation of one or several molecules. The protonated residue is mass analysed at least 80 ns after the collision allowing for a quantitative comparison among the velocity distributions measured for the evaporation of one, two and three molecules. The measured Boltzmann velocity distribution of the evaporated molecules demonstrates that a large amount of energy can be evenly redistributed over the droplet prior to molecular evaporation. The velocity distribution clearly shows two contributions corresponding to a total redistribution of the deposited energies and to non-ergodic events, i.e., evaporation before complete energy redistribution.

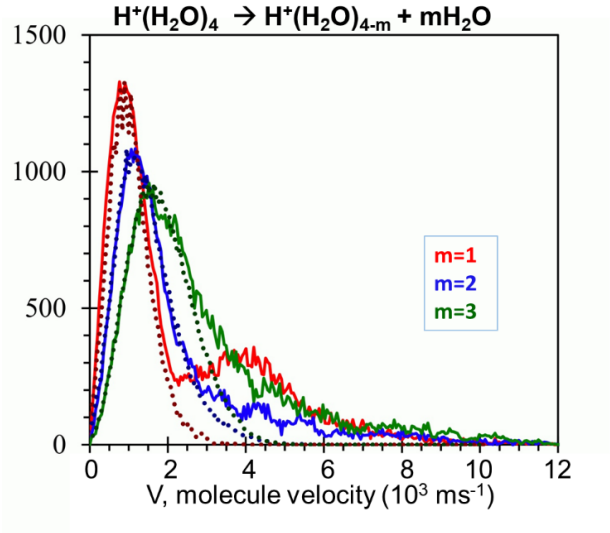


Figure 1 *Velocity distributions of H_2O molecules evaporated from $H^+(H_2O)_4$ droplets. Continuous lines show the experimentally measured velocity distributions, the dotted lines are velocity distributions calculated via statistical molecular dynamics simulations.*

[1] F. Berthias et al., Phys. Rev. A 89, 062705 (2014)
[2] C. Teyssier et al., Rev. Sci. Instrum. 85, 015118 (2014)
[3] G. Bruny et al., Rev. Sci. Instrum. 83, 013305 (2012)
[4] H. Abdoul-Carime et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54, 14685 (2015)
[5] F. Calvo et al., Eur. Phys. J. D 71, 110 (2017)
[6] F. Berthias et al., Rev. Sci. Instrum. 89, 08301 (2017)
[7] F. Berthias et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 18066 (2018)
[8] F. Berthias et al., J. Chem. Phys. 149, 084308 (2018)

Structure électronique de radicaux : quelle méthode pour quel résultat ?

M. Katari[1], P. Kumar[1], A. Cai[1], D. Jacquemin[2], E. Giner[3], M. Rapaciolli[4] et G. Frison[1]

[1] *LCM, CNRS, Ecole polytechnique, 91128 Palaiseau – France*

[2] *Laboratoire CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes, 44322 Nantes cedex 3 – France*

[3] *LCT, Sorbonne Université, 75252 Paris – France*

[4] *LCPQ, UMR CNRS 5626, Université Paul Sabatier, Toulouse – France*

De très nombreux processus chimiques impliquent la formation d'intermédiaires ayant reçu ou cédé un électron. Du fait de leur caractère transitoire, la structure électronique de ces radicaux est souvent mal connue. De plus, les méthodes de modélisation les plus standards, telle que la DFT, ne sont pas en mesure de décrire convenablement la structure électronique de ces espèces du fait de l'erreur de self-interaction.

Lors de travaux antérieurs, nous avons montré les difficultés de la DFT pour décrire convenablement la structure électronique de peptides réduits en phase gazeuse. Les fonctionnelles corrigées à longue portée (LC-DFT) apportent une réponse seulement partielle à ce problème puisque selon le système étudié et la quantité d'échange Hartree-Fock incluse dans la fonctionnelle, les résultats peuvent varier.[1]

Plus récemment, nous nous sommes intéressés à la structure de composés aromatiques azotés après mono-réduction électronique, ces molécules pouvant par exemple servir de réservoir à électron dans des complexes organométalliques. Sur ces composés, une gamme variée de méthodes de modélisation a commencé à être utilisée avec deux objectifs : (*i*) obtenir des données théoriques de référence, par exemple avec des calculs Coupled-Cluster ou avec la méthode FOBO-SCF, basée sur une approche *ab initio* de type interaction de configuration et développée récemment pour calculer de façon extrêmement précise la densité de spin dans des molécules à couche ouverte;[2] (*ii*) estimer la pertinence de méthodes a priori moins précises mais rapides, telle que la DFTB, éventuellement contrainte et couplée avec l'interaction de configuration,[3] méthodes qui permettraient d'aborder des systèmes de plus grande taille. Les premiers résultats obtenus avec ces différentes méthodes seront présentés.

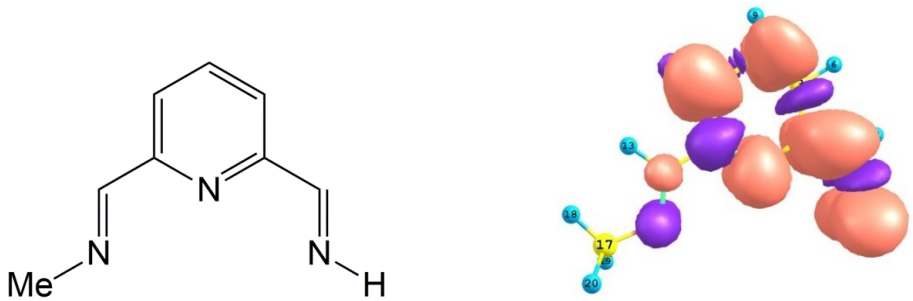


Figure 1 *densité de spin après réduction mono-électronique sur un composé aromatique azoté*

[1] (a) 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); (b) Riffet V., Jacquemin D., Cauët E., Frison G., J. Chem. Theory Comput. 10, 3308 (2014); (c) Riffet V., Jacquemin D., Frison G., Int. J. Mass Spectrom. 390, 28 (2015).
[2] (a) Giner E., Angeli C., J. Chem. Phys. 144, 104104 (2016); (b) Giner E., Angeli C., J. Chem. Phys. 143, 124305 (2015); (c) Caffarel M., Giner E., Scemama A., Ramirez-Solis A., J. Chem. Theory Comput. 10, 5286 (2014).
[3] (a) Rapacioli M., Spiegelman F., Eur. Phys. J. D 52, 55 (2009); (b) Rapacioli M., Spiegelman F., Scemama A., Mirtschink A., J. Chem. Theory Comput. 7, 44 (2011).

Preliminary studies of isolated nanoparticles dynamics: tryptophane and NaCl

G. Gallician[1], S. Habka[1], A. Lietard[1], M-A Gaveau[1], M. Briant[1], T. Ruchon[1], B. Soep[1], J-M. Mestdagh[1], L. Poisson[1], O. Sublemontier[2], C. Nicolas[3], S. Soorkia[4],

[1] *LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France;*

[2] *NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France;*

[3] *Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif Sur Yvette, France ;*

[4] *Université Paris-Saclay, Univ Paris Sud, CNRS, ISMO, F-91405 Orsay, France*

Molecular complexes of close-shell molecules (and even more, rare gas atoms) are often bound by weak forces in the ground state (*e.g.*, van-der-Waals forces) and their components do not react together, at least at room temperature. This is due to the presence of energy barriers along possible reaction coordinates. In the presence of electronic excitation, the shape of the potential energy surfaces changes and new forces appear. They dominate over the van-der-Waals interaction and reactivity can be turned on. The formation of excimers as those observed in excited rare gas pairs may be the first step of such phenomena in condensed matter.[1] This was observed in a recent work of our group where the time-resolved formation of self-trapped exciton was investigated in argon clusters. In this case, the observed phenomenon is of course not a chemical reaction, but simply vibronic relaxation of the energy within the cluster. Its first picosecond evolution was followed after excitation near the ionization threshold.[2]

Here, we investigate potentially more complex phenomena. The relaxation dynamics of isolated nanoparticles in the gas phase is followed in the real-time domain by angularly resolved photoelectron spectroscopy. The sample is introduced into vacuum using an aerodynamic lens coupled to an aerosol generator. In the present preliminary report, several previously reported results of multiphoton ionization and formation of nanoplasma were reproduced.[3] We will present also results on the single photon excitation of such structures and their subsequent relaxation decay.

[1] Duplaa, P.; Spiegelmann, F., A pseudopotential hole-particle treatment of neutral rare gas excimer systems .2. The Rydberg states of the Ar-2* dimer. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105 (4)*, 1500-1515.

[2] Lietard, A.; Piani, G.; Briant, M.; Gaveau, M. A.; Faisan, S.; Mazet, V.; Mestdagh, J. M.; Soep, B.; Poisson, L., Self-Trapping Relaxation Decay Investigated by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *PCCP* **2018**, *20* 11206-11214

[3] (a) Antonsson, E.; Langer, B.; Halfpap, I.; Gottwald, J.; Rühl, E., Photoelectron angular distribution from free SiO2 nanoparticles as a probe of elastic electron scattering. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146 (24)*, 244301; (b) Wilson, K. R.; Zou, S.; Shu, J.; Ruhl, E.; Leone, S. R.; Schatz, G. C.; Ahmed, M., Size-Dependent Angular Distributions of Low-Energy Photoelectrons Emitted from NaCl Nanoparticles. *Nano Lett.* **2007**, *7 (7)*, 2014-2019; (c) Hickstein, D. D.; Dollar, F.; Ellis, J. L.; Schnitzenbaumer, K. J.; Keister, K. E.; Petrov, G. M.; Ding, C.; Palm, B. B.; Gaffney, J. A.; Foord, M. E.; Libby, S. B.; Dukovic, G.; Jimenez, J. L.; Kapteyn, H. C.; Murnane, M. M.; Xiong, W., Mapping Nanoscale Absorption of Femtosecond Laser Pulses Using Plasma Explosion Imaging. *ACS Nano* **2014**, *8 (9)*, 8810-8818.

Étude RASPT2 des propriétés de l'état CTTS de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$

B. Gervais[1] et C. Dubosq[2]

[1] *CIMAP UMR 6252, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, Boulevard Henri Becquerel BP5133, 14070 Caen cedex 5 – France*

[2] *LCQC – IRSAMC UMR 5626, CNRS, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 09 – France*

L'étude de la photo-excitation d'halogénures en solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. En phase isolée dans le vide, l'absorption d'un photon par un halogénure mène à l'ionisation spontanée de ce dernier. Cependant en milieu aqueux, l'interaction avec l'eau permet l'existence d'un état excité dit à transfert de charge vers le solvant (CTTS). Il y a création d'une paire de contact entre le radical neutre et un électron excédentaire, où ce dernier est pré-solvaté. Deux processus peuvent alors se produire. Soit l'électron se solvate, soit il se recombine avec le radical neutre dont il est issu et on parle alors de recombinaison géminée. Ce dernier processus prend place à des durées de l'ordre de 10 ps, avec une efficacité quantique allant de 0,2 à 0,7. Expérimentalement, un phénomène de recombinaison géminée rapide (<1ps) et efficace ($\eta \sim 0{,}5$) est observé pour OH^- et F^- mais il n'est pas observé pour les autres halogénures [1, 2].

Nous présentons les résultats obtenus pour des agrégats $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ par un calcul RASPT2 [3]. Les propriétés électroniques et structurales de ces deux systèmes ont été étudiées pour les géométries d'équilibre de l'état fondamental et celles du premier état excité. Deux séries de géométries ont été obtenues pour le premier état excité de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$. La première série est obtenue par analogie avec $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ mais le radical F est faiblement lié au réseau H2O alors que OH bénéficie de la présence de l'hydrogène pour créer un liaison. La seconde série fait intervenir un transfert de proton d'une molécule d'eau vers le fluor pour former $HF\text{-}OH(H_2O)^-_{n-1}$. Cette seconde série montre une plus grande stabilité que la première. Par ailleurs, HF étant un acide faible, nous n'observons pas pour la taille d'agrégats étudiées la forme acide $H_3O^+F^-OH(H_2O)^-_{n-2}$. Les deux séries d'isomères offrent deux voies possibles pour la recombinaison géminée du fluorure en solution. Les calculs que nous avons effectués suggèrent que la recombinaison rapide s'effectue avec le radical OH créé après transfert de proton plutôt qu'avec le radical fluor.

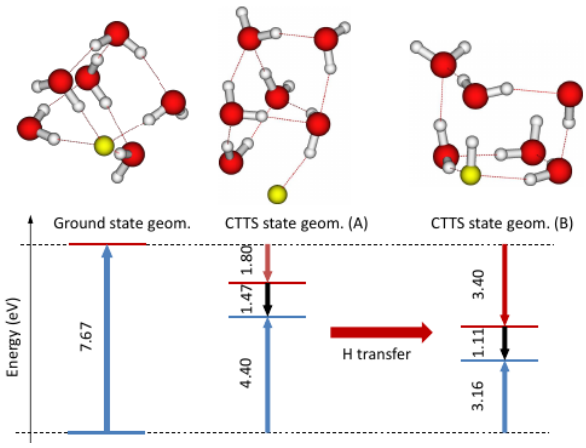


Figure 1 *Énergie de l'état fondamental et du premier état excité CTTS aux géométries du fondamental (gauche) et du premier état excité (milieu-A et droite-B) pour $F^-(H_2O)_6$. Les géométries associées sont représentées au-dessus.*

[1] H. Iglev, M. K. Fischer, A. Gliserin, and A. Laubereau, J. American Chem. Soc. **133**, 790 (2010).
[2] H. Iglev, R. Laenen, and A. Laubereau, Chem. Phys. Lett. **389**, 427 (2004).
[3] C. Dubosq, D. Zanuttini and B. Gervais, J. Phys. Chem. A **122**, 7033 (2018)

Signal drop: why does the R2PI signal of laser-desorbed ion pairs dramatically decrease with the system size?

S. Habka, J. Donon, B. Tardivel, V. Brenner, M. Mons, E. Gloaguen

LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

Laser desorption (LD) vaporization coupled to resonant two-photon ionization (R2PI) has enabled the investigation of a large variety of neutral systems *in vacuo*.[1] While this approach works well for rather small systems such as biological building blocks, it is notoriously more and more difficult to apply when the system size increases. Indeed, examples of neutral systems larger than pentapeptides are rare in the literature,[2] thus suggesting a glass ceiling intrinsic to this approach. A systematic study of neutral ion pairs recently conducted in our group reveals an even more dramatic signal drop. Two series of ion pairs in which the size of the system is gradually increased, ($Ph\text{-}CH_2\text{-}CO_2^-$, M^+) with M = Li, Na, K, Rb, Cs, and ($Ph\text{-}(CH_2)_n\text{-}CO_2^-$, Li^+) with n=1-4,[3] show such an extreme behavior. This work gathers several experiments which have been conducted with the aim to estimate which aspect of the approach, vaporization or ionization, is the main responsible for the signal disappearance.

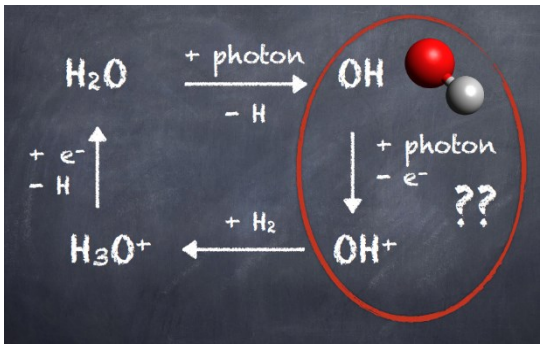
[1] J.-P. Schermann, *Spectroscopy and modeling of biomolecular building blocks*, Elsevier, **2008**.
[2] E. Gloaguen, et al., in *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules, Vol. 364* (Eds.: A. M. Rijs, J. Oomens), **2015**, pp. 225-270.
[3] S. Habka, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1192-1197.

Mesure de la section efficace de photoionisation du radical hydroxyle

O. Harper[1], M. Hassenfratz[1], J.-C. Loison[2], G. A. Garcia[3], N. de Oliveira [3],
H.R. Hrodmarsson[3], S. Pratt[4], S. Boyé-Péronne[1] et B. Gans[1]

[1]Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Orsay Cedex, France
[2]Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Talence Cedex, France
[3]Synchrotron SOLEIL, L'Orme des merisiers, Gif sur Yvette Cedex, France
[4]Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, United States

Surnommé parfois le « détergent » oxydant de l'atmosphère terrestre [1] mais aussi présent dans différents milieux astrophysiques (comètes [2], nuages interstellaires [3], etc.), le radical hydroxyle, de formule OH, joue un rôle clé dans un grand nombre de processus photo physiques complexes dans ces différents milieux. Produit lors de la photolyse de H_2O en particulier, OH peut être photoionisé par un rayonnement dans l'ultra-violet du vide (VUV) et sa forme cationique peut ainsi participer à la régénération de H_2O (voir Figure 1) [4]. La photo ionisation du radical OH constitue donc une étape fondamentale dans le cycle photochimique de l'eau. Il est donc crucial de quantifier la section efficace de photo ionisation de OH dans le VUV pour pouvoir modéliser correctement ce cycle.



Cycle photochimique de H_2O présent dans divers milieux astrophysiques et atmosphériques

En utilisant le rayonnement VUV de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL couplé au spectromètre de photoions et photoélectrons en coïncidence DELICIOUS III, nous avons étudié la photo ionisation du radical OH entre 13 et 15 eV. Le radical est produit dans un réacteur à écoulement par réaction entre H_2O et du fluor atomique généré à partir de F_2 dans une décharge micro-onde. Nous avons calibré le rendement d'ions OH^+ en section efficace absolue grâce à un point de mesure à énergie fixe en comparant, dans les spectres de masses obtenus, la consommation du parent (H_2O) et la production du radical (OH) correspondant à l'abstraction d'un atome d'hydrogène. L'originalité de la méthode utilisée est qu'elle ne nécessite pas de connaître la quantité absolue de radicaux OH ni de calibrer le spectromètre de masse au préalable.

La section efficace de photo ionisation de OH ainsi obtenue [5] remet en question la valeur utilisée dans les modèles jusqu'à présent, ainsi que celle obtenue récemment par une méthode très indirecte [6].

[1] Comes *et al.,* Angewandte Chemie International Edition in English p1816, **33** (1994)

[2] Biraud *et al.*, Astronomy & Astrophysics, p163, **34** (1974)
[3] Dickey *et al.*, Astronomy & Astrophysics, p271, **98** (1981)
[4] Agundez *et al.,* Astronomy & Astrophysics, p616, **A19** (2018)
[5] Harper *et al.*, en préparation pour Journal of Chemical Physics (2018)
[6] Dodson *et al.*, Journal of Chemical Physics, p184302, **142** (2018)

Réactivité au sein d'agrégats de molécules carbonés induite par la collision avec un ion

S. Indrajith[1], J. Kočišek[2], A. Domaracka[1], P. Rousseau[1] et B. A. Huber[1]

[1]Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, FRANCE
[2]J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry v.v.i., THE CZECH ACADEMY OF SCIENCES, 18223 Prague, CZECH REPUBLIC

La richesse chimique de l'inventaire moléculaire observé dans l'espace et les atmosphères planétaires comme Titan, nécessitent de mieux comprendre les processus physico-chimique à l'œuvre dans ces différents milieux. Des modèles réactionnels tentent de reproduire ces observations. L'astrophysique de laboratoire (expériences, calculs de chimie quantique etc.) permet de peaufiner ces modèles. En particulier, les espèces moléculaires sont soumises à différents source de rayonnements (photons, électrons, ions) conduisant à leur ionisation, fragmentation et isomérisation.

Lors du passage d'un projectile atomique dans la matière, il peut interagir avec les électrons mais aussi avec les noyaux en raison de sa masse. Alors que les électrons sont excités par la friction du projectile sur le nuage électronique, un transfert de moment lors de collisions binaires permet de mettre en mouvement les noyaux du système moléculaire. Ainsi nous voyons que le projectile peut perdre de l'énergie par les pouvoirs d'arrêt dits électronique et nucléaire respectivement. L'importance de ces deux processus et leur balance dépendent de la masse et de la vitesse du projectile.

Il a été mis en évidence une croissance moléculaire au sein d'agrégats moléculaires d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [1] ou de fullerènes [2] induite par la collision avec un ion. L'objectif de notre étude est d'étudier la complexification moléculaire en partant d'espèces linéaires pour aller vers des espèces cycliques dont certaines peuvent être à l'origine de la vie (molécules pré-biotiques). Ainsi nous étudierons la formation de HAP en partant d'hydrocarbures linéaires comme le butadiène. L'influence de la structure des molécules (alcanes, alcènes, alcynes) mais aussi celle de l'ion projectile (vitesse, masse) seront ainsi étudiées afin de déterminer l'origine des mécanismes de croissance. De plus, en utilisant des ions ou des électrons comme projectile, nous comparons l'importance des excitations nucléaires et électroniques sur ces processus.

[1] M. C. Larsen, P. Hvelplund, M. O. Larsson, H. Shen, Eur. Phys. J. D 5, 283 (1999).
[2] M. H. Stockett et al., Phys. Rev. A 89, 032701 (2014).

Spectroscopie IR d'ions Biomoléculaires : Transparence des modes NH/OH en IRPD vs Hole Burning IR/UV

N. Nieuwjaer,[1] C. Desfrançois,[1] F. Lecomte,[1] B. Manil,[1] D. Scuderi,[2] S. Soorkia,[3,4] M. Broquier,[3,4] G. Grégoire[3,4]

[1] *Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), CNRS, Univ. Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse*

[2] *Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Univ. Paris Sud, CNRS, Université Paris Saclay, Orsay*

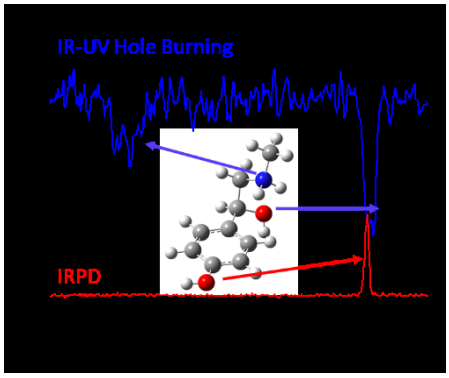
[3] *Centre Laser de l'Université Paris Sud, Univ. Paris Sud, CNRS, IOGS, Université Paris Saclay, Orsay*

[4] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris Sud, Université Paris Saclay, Orsay*

La synéphrine, alcaloïde naturel présent dans certaines plantes, est un substitut de l'éphédrine, utilisée dans le traitement de l'obésité ou de l'asthme et qui est maintenant interdite. Le neurotransmetteur adrénaline, ou épinéphrine, est l'analogue de la famille des catécholamines de la synéphrine. Nous avons étudié par spectroscopie de photodissociation UV et IR la structure de la synéphrine protonée. Les expériences ont été réalisées au Centre Laser de l'Université Paris Sud sur le montage « ions froids » qui comprend une source ESI, un piège de Paul quadripolaire refroidi à 15 K et une détection par spectrométrie de masse à temps de vol.[1]

A basse température, deux conformations sont identifiées par spectroscopie de dépopulation UV-UV, qui diffèrent uniquement par l'orientation syn/anti du groupe hydroxyle du phénol. Leurs spectres IR, sélectifs en conformation, (Hole Burning IR/UV), sont identiques à la résolution du laser (5 cm^{-1}). Les calculs d'optimisation de géométrie à l'état fondamental permettent de déterminer la structure de la synéphrine où le groupement NH_2^+ forme deux liaisons hydrogène (NH-π et NH-OH). Les optimisations à l'état excité et simulation Franck Condon permettent d'identifier sans ambiguïté l'orientation syn/anti du groupement OH du phénol.

Le résultat surprenant de cette étude est la possibilité de photo-dissocier la molécule protonée par absorption IR avec un taux de fragmentation au moins un ordre de grandeur plus grand qu'avec le rayonnement UV. De plus, la photofragmentation IR est sélective en longueur d'onde, seul le mode OH libre du phénol, non engagé par liaison hydrogène, est actif, à l'inverse de la spectroscopie IR/UV où tous les modes sont observés. Nous discuterons du processus de fragmentation IR avec des impulsions IR ns à 10 Hz et comparerons les résultats obtenus en fonction de la fluence laser et de la température des ions.



[1] Nieuwjaer et al. J. Phys. Chem. A **122**, 3798 (2018)

Détermination de la distribution d'énergie transférée dans la collision ion-molécule

S. Indrajith[1], E. Erdmann[2], J. Chiarinelli[3], A. Domaracka[1], M. Łabuda[2], L. Avaldi[3], N. F. Aguirre[4], P. Bolognesi[3], P. Rousseau[1], B. A. Huber[1] et S. Díaz-Tendero[4]

[1]*Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, France*

[2]*Gdańsk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, Pl-80-952 Gdańsk, Pologne*

[3]*CNR—Instituto di Struttura della Materia, Area della Ricerca di Roma 1, Monterotondo Scalo, Italie*

[4]*Departamento de Química, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Espagne*

De nos jours, de nombreuses études sont menées sur l'application médicale des dommages induits par irradiation, en particulier l'hadronthérapie utilisant des ions comme particules ionisantes. Afin de comprendre au mieux les processus fondamentaux responsables de ces dommages tels que l'ionisation et la fragmentation, il est nécessaire d'étudier le système en amont, c'est-à-dire à l'échelle moléculaire et donc en phase gazeuse. La comparaison avec les modèles théoriques des résultats expérimentaux nécessite de connaître la distribution en énergie transférée lors de la collision ion-molécule. L'objectif principal de cette étude est de pouvoir déterminer cette distribution en énergie.

Nous avons étudié la molécule de furane, un composé organique très réactif constitué d'un cycle aromatique à cinq atomes dont un atome d'oxygène. Cette molécule peut être considérée comme modèle ou analogue à la partie sucre des nucléotides formant l'ADN. Cette partie est un maillon faible des acides nucléiques [1].

Afin de déterminer la distribution en énergie transférée lors de la collision d'un ion avec une molécule de furane, nous avons mis en pratique deux méthodes. La première est entièrement expérimentale, la distribution est obtenue en ajustant les spectres de fragmentation obtenus lors de collisions avec des ions par des spectres de fragmentation résolus en énergie d'excitation obtenus par photoionisation (spectres de coïncidence photoélectron-photoion PEPICO) [2]. La seconde méthode repose sur un nouveau modèle théorique M3C (Microcanonical Metropolis Monte Carlo) qui permet de fournir des spectres de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation de la molécule [3]. De nouveau la distribution en énergie est obtenue en ajustant les spectres de fragmentation de collision à l'aide des rapports de branchement obtenus par ce modèle. Le bon accord entre les deux méthodes testées (Fig.1) permet de valider les deux approches proposées.

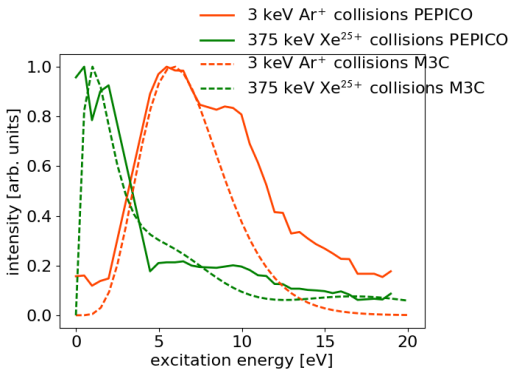
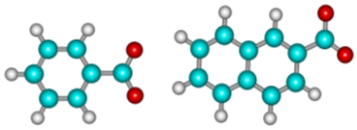


Figure 1 *Distributions en énergie transférée lors de collisions ion-furane*

[1] Hervé du Penhoat M. A. et coll., Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 32375 (2015)
[2] Maclot S. et coll., Phys. Rev. Lett. 117, 073201 (2016)
[3] Aguirre N. F. et coll., J. Chem. Theory Comput. 13, 992 (2017)

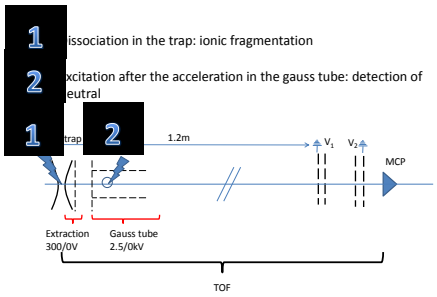
Dissociative Electron Photodetachment vs. Anionic Photofragmentation of Aromatic carboxylates : The Benzoate and Naphthoate Anions

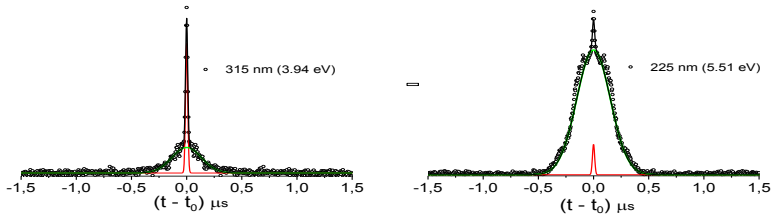


Gustavo A. Pino,[b,c,d,*] , Juan Pablo Aranguren[a], Claude Dedonder[a] and Christophe Jouvet[a]

[a] *Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM): UMR-CNRS 7345 Aix-Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France.*
[b] *INFIQC : Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (CONICET – UNC) - Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.*
[c] *Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de CienciasQuimicas– Universidad Nacional de Córdoba – Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.*
[d] *Centro Láser de Ciencias Moleculares - Universidad Nacional de Córdoba - Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.*

The competition between dissociative electron photodetachment and anionic photofragmentation of cold benzoate and naphthoate anions was studied through measurement of the kinetic energy of the neutral fragments and intact parent benzoyloxy and naphtoyloxy radicals. Experimentally the anions are trapped in a cold ion trap. After cooling they are extracted and accelerated at 3KV and then photo excited. Neutral and ionic fragment are then detected after a 1m time of flight. For the benzoate anion, there is no ionic fragmentation and the radical dissociation occurs near the vertical detachment energy. The dissociation barrier can be deduced from experimental results and calculations to be (0.55 ± 0.10) eV, which makes the benzoyloxy*radical* $C_6H_5COO^{\bullet}$ very unstable, although more stable than the acetyloxy radical. In the case of naphthoate, the observation of negative fragments at low excitation energies demonstrates the opening of an ionic fragmentation channel in the excited state of the naphthoate anion, which decreases when the dissociative electron photodetachment channel opens at higher energies.





Right: scheme of the experimental setup. The two possible regions for interacting the laser with the ion packet are represented.1) In the cold trap, 2) in the gauss tube, after acceleration
Left : Dependence of the kinetic energy of the neutral signal with photon energy for $BzCO_2^-$ anions cooled at 40K. Left: laser at 315 nm (3.94eV) and right: laser at 225nm (5.50 eV).

Effets de la chiralité sur les structures de dipeptides cycliques

Ariel Perez-Mellor, Feriel Ben Nasr, Ivan Alata, Valéria Lepère, Anne Zehnacker-Rentien

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay ISMO, UMR8214, CNRS, Univ. Paris-Sud, Univ Paris-Saclay, 91405 Orsay (France)

Les DiKéto-Pipérazine (DKP) résultent d'une liaison peptidique intramoléculaire dans un dipeptide linéaire. En raison des similarités structurelles des DKP avec les peptides et de leur apparition dans les produits naturels biologiquement actifs, les chimistes médicinaux ont eut l'idée d'utiliser les DKP pour contourner les mauvaises propriétés physiques et métaboliques des peptides au cours de la découverte de médicaments.

La chiralité des différents résidus peptidiques peut influencer la structure du DKP[1,2]. Il est donc intéressant de les étudier en phase gazeuse sous forme neutre pour les isoler d'un environnement. Pour cela, nous avons effectué des expériences combinant la spectroscopie laser avec une expansion supersonique. Les spectres de double résonance IR-UV permettent alors d'identifier les signatures électronique et vibrationnelle des différents conformères d'un système.[3] Des calculs de chimie quantique ont été effectués pour étayer les résultats expérimentaux. On a par exemple montré pour un DKP composé de deux Tyrosine de même chiralité une compétition entre une structure repliée dans laquelle une tyrosine est en interaction avec le cycle peptidique et une structure présentant une interaction de type OH…O entre les groupements hydroxyles. L'interaction de type OH…O n'est en outre pas observé pour un DKP hétérochiral.

Il est intéressant de poursuivre cette étude en phase solide. Ainsi, nous avons mené des études de spectroscopie IRTF et de dichroïsme circulaire vibrationnel. Ainsi, pour le DKP composé de deux Phénylalanine[4], nous avons montré que le DKP homochiral se présentait sous forme de dimères liés par une double liaison hydrogène alors que le DKP hétérochiral faisait intervenir la dispersion entre les cycles aromatiques.

Schéma des 2,5-DiKetoPiperazine DKP avec les substituants amino-acide R^1 et R^2.
Dans notre étude, R^1 et R^2 peuvent être la Phenylalanine ou la Tyrosine.
*Les centre chiraux sont indiqués par une étoile *.*

(1) Perez-Mellor, A.; Alata, I.; Lepere, V.; Zehnacker, A. *Journal of molecular spectroscopy* **2018**, 349, 71.
(2) BenNasr, F.; Perez-Mellor, A.; Alata, I.; Lepere, V.; Jaidane N.E.; Zehnacker, A. *Faraday Discussions* **2018**
(3) Sen, A.; Lepere, V.; Le Barbu-Debus, K.; Zehnacker, A. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3559.
(4) Perez-Mellor, A.; Zehnacker, A. *Chirality* **2017**, *29*, 89

Photochemistry of PAHs embedded in water ice: New insights into the role of ice structure on the reactivity and on the ionization energies of PAHs

Jennifer A. Noble[1,2], Eric Michoulier[2,3], Nadia Ben Amor[3], Mathias Rapacioli[3], Christian Aupetit[1], Aude Simon[3], Céline Toubin[2], Joëlle Mascetti[1]

[1] *ISM, Université de Bordeaux and CNRS, 33405 Talence, France*
[2] *PhLAM, Université de Lille and CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.*
[3] *LCPQ-IRSAMC, CNRS and Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France.*

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are a family of molecules which represent the best candidates to explain the observation of one set of infrared emission features in the interstellar medium (ISM): the Aromatic Interstellar Bands (AIBs). They could also contribute to some UV-visible absorption features: the so-called Diffuse Interstellar Bands (DIBs). In dense interstellar environments, PAHs are likely to condense onto or integrate into water ice mantles covering dust grains, where they can be processed by UV photons. Understanding the role of water ice in the photo-induced processes involving adsorbed or embedded PAHs is therefore a key issue in astrochemistry.

We present a FTIR spectroscopy study of cryogenic solids combined with theoretical approaches (SCC- DFTB and MD) of various PAHs (anthracene, pyrene and coronene) embedded in or adsorbed on four types of water ice (amorphous and crystalline). Our results highlight the role of the structure of ice on the photo-reactivity of PAHs with water. The influence of ice structure on the adsorption and ionization energies of PAHs will be discussed in the light of experimental and theoretical studies.

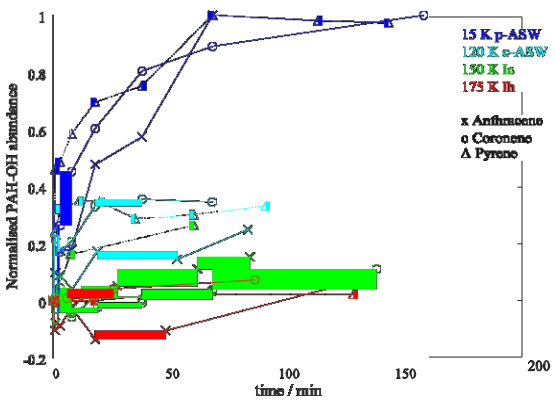


Figure 1. *Kinetics of photo-oxidation of PAHs embedded in different water ice structures*

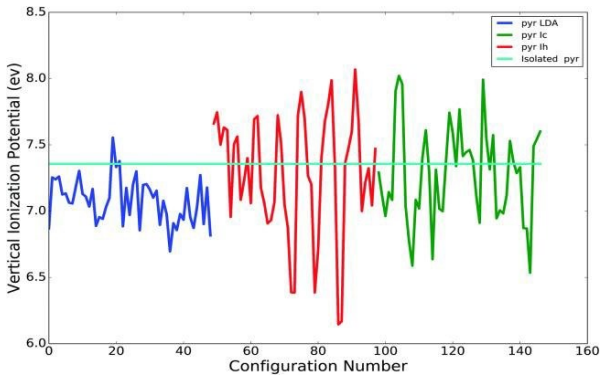


Figure 2. *Calculation of ionization potential of pyrene embedded in different water ice structures (SCC-DFTB)*

[1] Noble, J.A. ; Jouvet, C. ; Aupetit, C. ; Moudens, A. ; Mascetti, J. "*Efficient photochemistry of coronene:water complexes*" Astronomy and Astrophysics, 599, A124 (2017).
[2] Michoulier, E.; Noble, J.A.; Simon, A.; Mascetti, J.; Toubin, C. "*Adsorption of PAHs on interstellar ice viewed by classical molecular dynamics*" Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 8753-8764 (2018).
[3] Michoulier, E.; Ben Amor, N.; Rapacioli, M.; Noble, J.A.; Mascetti, J.; Toubin, C.; Simon, A. " *Theoretical determination of adsorption and ionization energies of polycyclic aromatic hydrocarbons on water ice"* Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 11941-11953 (2018).
[4] Noble, J.A.; Michoulier, E.; Aupetit, C. ; Mascetti, J. « *Soft UV photochemistry of PAHs embedded in water ice* » to be submitted.

Photodissociation de dimère de PAH. Effet de la température sur l'énergie de dissociation.

S. Martin[1], L. Chen[1], A. Al-Mogeeth[1], A.-R. Allouche[1], C. Joblin[2] et J. Bernard[1]

[1] *ILM, Université de Lyon 1 et CNRS*

[2] *IRAP-OMP, Université de Toulouse [UPS] et CNRS*

Nous avons étudié la photodissociation de cations de petites molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à haute température environ 400K. A l'ILM de Lyon, les ions sont stockés dans un petit anneau de stockage électrostatique (Mini-Ring) jusqu'à 10 millisecondes. Après plusieurs ms de stockage, les molécules sont excités par un laser OPO Ekspla du visible à l'infrarouge (0,5 eV à 2,7 eV) et on enregistre le spectre de photodissociation (voir figure 1). On mesure la dissociation directe et retardée par l'émission d'un neutre. On observe deux pics larges attribués l'un à la résonance de charge CR (1eV) et l'autre à l'excitation locale LE (2,2eV). En comparaison avec la théorie, l'énergie des pics est en bon accord avec une structure parallèle. Le spectre de la fig.1a a été obtenu par Inokuchi[2] à 10K. La comparaison des deux spectres montre un effet important de la température et peut se comprendre par une réduction importante de l'énergie de dissociation quand le dimère tourne autour de l'axe internucléaire, comme le montre Dontot et al dans un article récent[1]. Sur la figure 1, la comparaison est faite (courbe rouge) avec un modèle simple utilisant des potentiels effectifs.

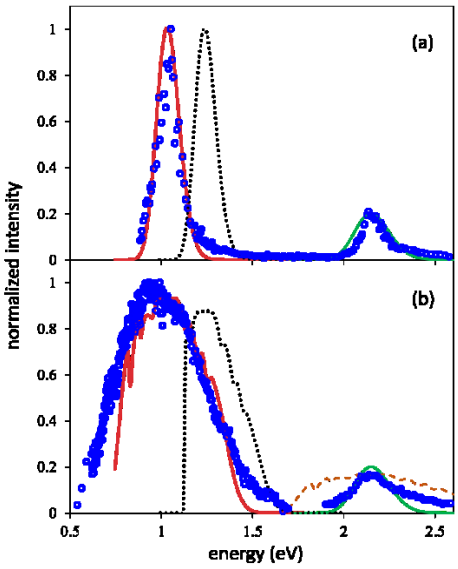


Figure 1 (b): spectre expérimental CR et LE (cercles bleus) et théorique (rouge) de photo-dissociation à température élevée (T 400K) (a) idem mais condition froide (10K).

[1] L. Dontot, N. Suaud, M. Rapacioli, and F. Spiegelman, "An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters: model studies versus ab initio calculations in small PAH clusters," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 5, pp. 3545–3557, 2016.

[2] Y. Inokuchi, K. Ohashi, M. Matsumoto, and N. Nishi, "Photodissociation Spectrum of Naphthalene Dimer Cation," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 11, pp. 3416–3418, Mar. 1995.

[3] J. Bernard, A. Al-Mogeeth, A.-R. Allouche, L. Chen, G. Montagne, and S. Martin, JCP 2018 to be published

Propriétés intrinsèques de modèles de la triple hélice du collagène : structure, stabilité et processus radio-induits

M. Lalande[1], M. Abdelmouleh[1], M. Ryszka[1], L. Schwob[2], V. Vizcaino[1], J. Rangama[1], A. Méry[1], F. Chirot[3], P. Dugourd[3], T. Schlathölter[4] et J.-C. Poully[1]

[1]CIMAP, UMR 6252 (CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Normandie), Caen, France
[2]Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hambourg, Allemagne
[3]Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, France
[4]Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747AG Groningen, Pays-Bas

Au laboratoire, une collaboration entre biologistes, chimistes et physiciens se penche depuis quelques années sur l'étude des processus radio-induits dans le cartilage. Le but est d'identifier des facteurs de stress cellulaire causés par l'irradiation par des faisceaux d'ions et de photons ionisants utilisés en radio- et hadronthérapie. À travers cette collaboration, nous étudions des modèles de la triple hélice du collagène, la protéine la plus abondante dans le corps humain et le composant majoritaire de la matrice extracellulaire du cartilage. Cette structure en triple hélice est typique du collagène et est largement responsable des propriétés mécaniques particulières du cartilage. Sa stabilité thermique est notamment renforcée par l'hydroxylation d'une partie des nombreuses prolines que contient cette protéine [1]. Les peptides modèles de la triple hélice, notamment $(PPG)_{10}$ (P = proline, G = glycine), ont été largement utilisés pour explorer les propriétés structurales et de stabilité du collagène, mais aussi le processus de formation des fibres de collagène à travers l'agrégation des triples hélices (voir la Fig. 1). Malgré leur intérêt, ces modèles n'avaient pas été étudiés en phase gazeuse avant nos récents travaux [2–4].

À travers une collaboration avec le groupe de P. Dugourd (Institut Lumière Matière, Lyon), nous avons utilisé un montage de spectrométrie de mobilité ionique en tandem, couplée à de la spectrométrie de masse. Nos mesures de section efficace de collision montrent que les modèles de triple hélice (trimère et hexamère) conservent leur structure en phase gazeuse à certaines conditions. De plus, nos résultats de dissociation induite par collisions avec de l'hélium montrent que l'hydroxyproline stabilise ces modèles, et donc que cette propriété est intrinsèque à leur structure particulière [2]. Nous avons retrouvé ce même effet de stabilisation, mais cette fois vis-à-vis de la fragmentation après absorption d'un photon VUV, grâce à une collaboration avec le groupe de T. Schlathölter (Université de Groningen, Pays-Bas) [3]. Les processus induits par des rayonnements ionisants tels des photons VUV et X mais aussi des ions carbones d'énergie pertinente pour l'hadronthérapie ont ainsi été étudiés par spectrométrie de masse à l'aide d'un montage où l'irradiation des modèles de la triple hélice se fait dans un piège 3D radiofréquence. L'interaction avec un photon ou un ion mène à l'excitation électronique et/ou l'ionisation du système, puis à un dépôt d'énergie interne vibrationnelle induisant une fragmentation inter- puis intramoléculaire. Cette quantité d'énergie est de l'ordre de 20 eV dans le cas d'un ion carbone [4].

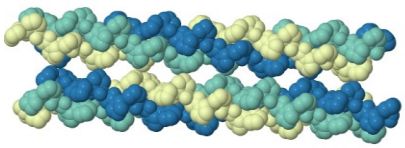


Figure 1 *structure cristalline du dimère de triples hélices du peptide $(PPG)_{10}$ issue de la Protein Data Bank (1K6F).*

[1] B. Brodsky and J. A. M. Ramshaw, Matrix Biol. **15**, 545 (1997).
[2] M. Lalande, C. Comby-Zerbino, M. Bouakil, P. Dugourd, F. Chirot, and J.-C. Poully, Chem. – Eur. J. **10.1002/chem.201802929**, (2018).
[3] L. Schwob, M. Lalande, J. Rangama, D. Egorov, R. Hoekstra, R. Pandey, S. Eden, T. Schlatholter, V. Vizcaino, and J.-C. Poully, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 18321 (2017).
[4] M. Lalande, M. Abdelmouleh, M. Ryszka, V. Vizcaino, J. Rangama, A. Méry, F. Durantel, T. Schlathölter, and J.-C. Poully, Submitted.

Structure et spectroscopie d'agrégats de PAH chargés

Léo Dontot[1], Fernand Spiegelman[1] et Mathias Rapacioli[1]

[1] *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques LCPQ/IRSAMC, UMR5626, CNRS/Université de Toulouse, France.*

L'approche DFTB est une méthode assez rapide pour traiter des systèmes étendus comme des agrégats de PAH. Elle décrit cependant mal les agrégats chargés, tout comme la DFT, à cause d'un problème « d'auto-interaction ». Le couplage de la DFTB avec une approche de type interaction de configuration (DFTB-CI) permet de traiter la résonance de charge entre les différentes unités. Récemment, une extension de la méthode DFTB-CI prenant en compte les états excités des différentes unités permet de traiter la résonance d'excitation en plus de la résonance de charge et donc d'obtenir le spectre électronique de ces agrégats [1]. Nous avons recherché, par des méthodes d'exploration globale, les structures les plus stables des agrégats de pyrène neutres et cations. Dans les agrégats cations, la charge ne se délocalise que sur 2-3 unités maximum. Les structures sont constituées de ce cœur formant une pile et de molécules adjacentes ne portant presque pas de charge. Dans le cadre de collaborations du LCPQ avec des groupes des laboratoires IRAP, LCAR, ISMO et SOLEIL nous confrontons les propriétés énergétiques calculées avec des résultats expérimentaux, en particulier concernant les potentiels d'ionisation [2] et les énergies d'évaporation de monomère [3].

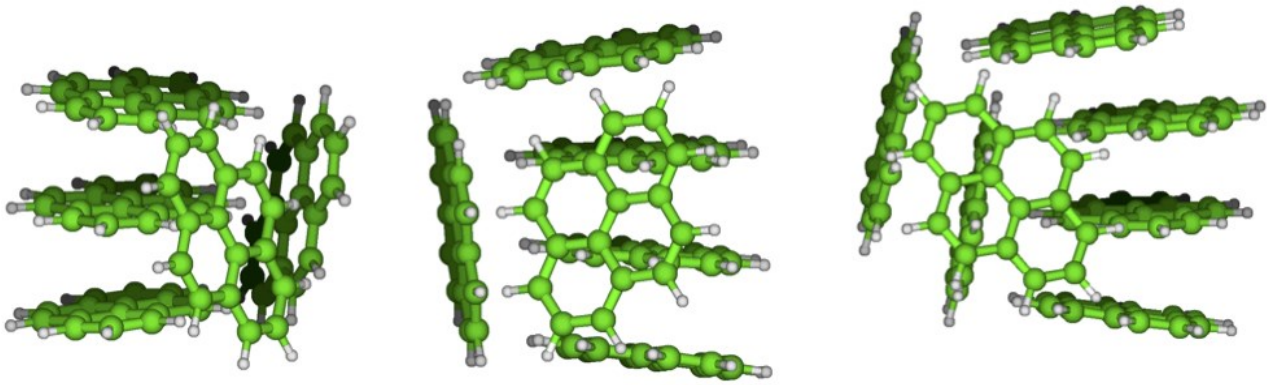


Figure 1 *Agrégats cationiques de pyrène de 5, 6 et 7 unités*

[1] Dontot, Suaud, Rapacioli, Spiegelman. Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 3545 (2016)

[2] Joblin, Dontot, Garcia, Spiegelman, Rapacioli, Nahon, Parneix, Pino, Bréchignac, J. Phys. Chem. Lett., 8, 15, 3697 (2017)

[3] Ji, Zamith, L'Hermite, Joblin, Dontot, Rapacioli, Spiegelman, in prép.

Hydantoine en interaction avec les ions multichargés minoritaires du vent solaire : He^{2+} et O^{6+}

J. Renoud[1], S. Indrajith[2], J-P. Champeaux[1], A. Domaracka[2], P. Rousseau[2], B. Huber[2], P. Moretto-Capelle[1], M. Sence[1] et P. Cafarelli[1]

[1] *UMR 5589, Laboratoire Collisions Agregats Réactivité, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 09*

[2] *UMR 6252, Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Boulevard Henri Becquerel, BP 5133, 14070, Caen Cedex 5*

L'hydantoine ($C_3N_2O_2H_4$) est une molécule d'intérêt biologique et astrophysique. Il a été montré qu'elle pouvait être un précurseur de l'acide aminé glycine **[1]**. La glycine a été détectée récemment dans les éjectas de la comète Churyumov–Gerasimenko **[2]**, appuyant ainsi l'hypothèse d'un rôle possible de l'apport cométaire pour l'apparition de la vie sur Terre. L'hydantoine a quant à elle été détectée dans plusieurs météorites **[3]**. Elle est donc présente dans le milieu circumsolaire et est soumise aux rayonnements de l'étoile et au vent solaire composé principalement d'électrons et de protons mais aussi de cations multichargés de basse énergie. Dans ce contexte, le travail présenté ici porte sur l'étude de la dissociation de l'hydantoine lors de collisions avec deux ions multichargés minoritaires constitutifs du vent solaire : He^{2+}(< 8%) et O^{6+} (< 0.04%).

Les expériences ont été réalisées au GANIL (Caen, France), sur l'installation ARIBE et la ligne d'ions multichargés de basse énergie LIMBE. Après collision entre l'hydantoine neutre en phase gazeuse et les ions projectiles (He^{2+} à 4 keV et O^{6+} à 30 keV), les fragments créés sont analysés par spectroscopie de masse par temps de vol en corrélation. On obtient ainsi les spectres de masse pour la fragmentation de l'hydantoine simplement chargée (voir **Figure 1**).

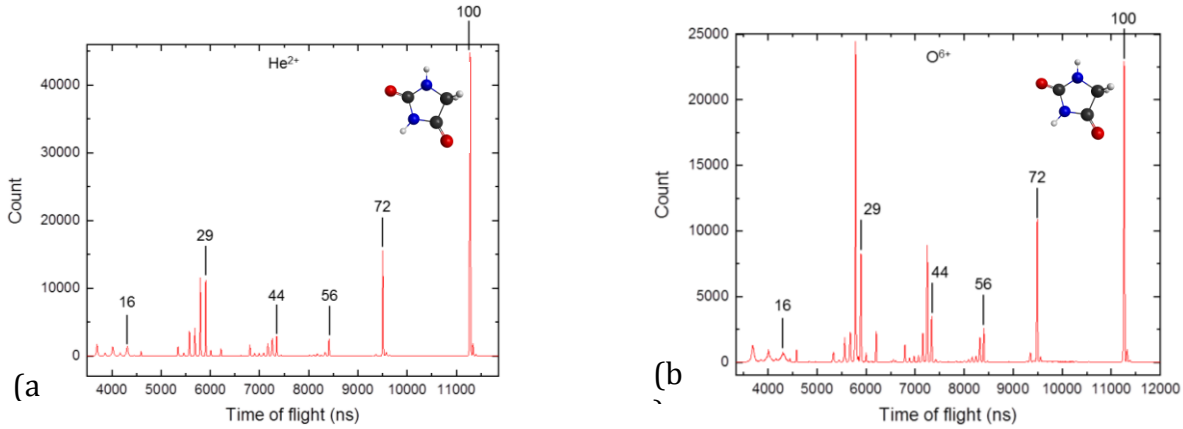


Figure 1 *Spectres de masse de fragmentation de l'hydantoine mono chargée obtenus après interaction de l'hydantoine neutre avec deux ions multi chargés du vent solaire : He^{2+} (a) et O^{6+} (b)*

Les résultats montrent que le spectre est dominé par la fragmentation de la molécule : les fragments majoritaires observés correspondent aux rapports masse sur charge 72 amu et 28 amu. Les cartes de corrélation pour les fragments provenant de la relaxation du dication sont aussi obtenues. L'ensemble des résultats sera présenté par un poster lors de la réunion plénière du GDR EMIE 2018.

[1] M. Kayanuma et al., *A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment*, Chemical Physics Letters, vol. 687, pp. 178–183 (2017).

[2] K. Altwegg, et al., *Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67p/Churyumov-Gerasimenko,* Science Advances, vol. 2, no. 5 (2016).

[3] A . Shimoyama et R. Ogasawara, *Dipeptides and Diketopiperazines in the Yamato-791198 and Murchison Carbonaceous Chondrites*, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32 (2002)

Développement d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'analyser les électrons émis par des nanoparticules métalliques après collision avec des ions

N. Sens, M. Ryszka, A. Méry, J.-C. Poully and V. Vizcaino

Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252, CEA-CNRS Ensicaen - Université de Caen Normandie

L'utilisation de radiosensibilisants en radiothérapie classique ou en hadronthérapie augmente l'effet des radiations sur la tumeur tout en préservant les tissus sains alentours. Les nanoparticules métalliques (NPs) apparaissent comme étant de bons radiosensibilisants, en effet, elles ont une taille similaire à celle des molécules biologiques (enzymes, récepteurs, anticorps) facilitant leurs interactions. L'augmentation du dépôt de dose sur la tumeur est due en partie à l'importante émission d'électrons par les nanoparticules métalliques, soit directement par interaction avec le faisceau d'ions incident, soit par l'intermédiaire de particules secondaires créées sur le chemin du faisceau. Ces électrons ainsi créés peuvent ensuite interagir directement avec les cellules tumorales. Même pour des basses énergies, en dessous du seuil d'ionisation, les électrons peuvent induire des dommages via attachement dissociatif électronique. Ils peuvent aussi produire des espèces réactives comme des radicaux hydroxyles (OH•) à partir des molécules d'eau par radiolyse.

Avec ce projet, on se propose de quantifier l'émission de ces électrons de basse énergie en calculant la section efficace absolue doublement différentielle (en angle et énergie) afin de mieux comprendre les propriétés intrinsèques des nanoparticules sous irradiation. Les sections efficaces seront mesurées et comparées pour différentes tailles (de l'atome à des NPs de quelques dizaines de nm) et différents éléments (Ag, Au, Pt, Gd). Pour cette étude, nous utiliserons des faisceaux d'ions d'énergies cinétiques caractéristiques du pic de Bragg (MeV) mais aussi de plus basses énergies (keV) correspondants à des ions secondaires émis le long de la trace du faisceau primaire en hadronthérapie.

Ainsi, un nouveau dispositif expérimental, dans lequel le faisceau de NPs ou atomes métalliques croise orthogonalement le faisceau d'ions incident produit par les lignes du GANIL, est en cours de développement. Les électrons émis lors de l'interaction sont extraits et analysés en angle et énergie par un spectromètre VMI (Velocity Map Imaging). Dans ce contexte, nous allons présenter le statut actuel de ce projet, en particulier le montage expérimental et le spectromètre VMI. On montrera également les résultats d'expériences réalisées à l'aide d'un canon à ions (4keV-He^+) et d'une lampe UV (photons de 21.22 eV) sur des jets supersoniques d'Argon ou Krypton. Ces études nous ont permis de mesurer des paramètres caractéristiques de notre dispositif tels que la résolution en énergie du spectromètre VMI et le rapport signal/bruit.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour le financement du projet IMAGERI (ANR-16-CE30-0006) et pour le financement du post-doctorat de Michal Ryszka. Nicolas Sens remercie la région Normandie pour sa bourse de thèse.

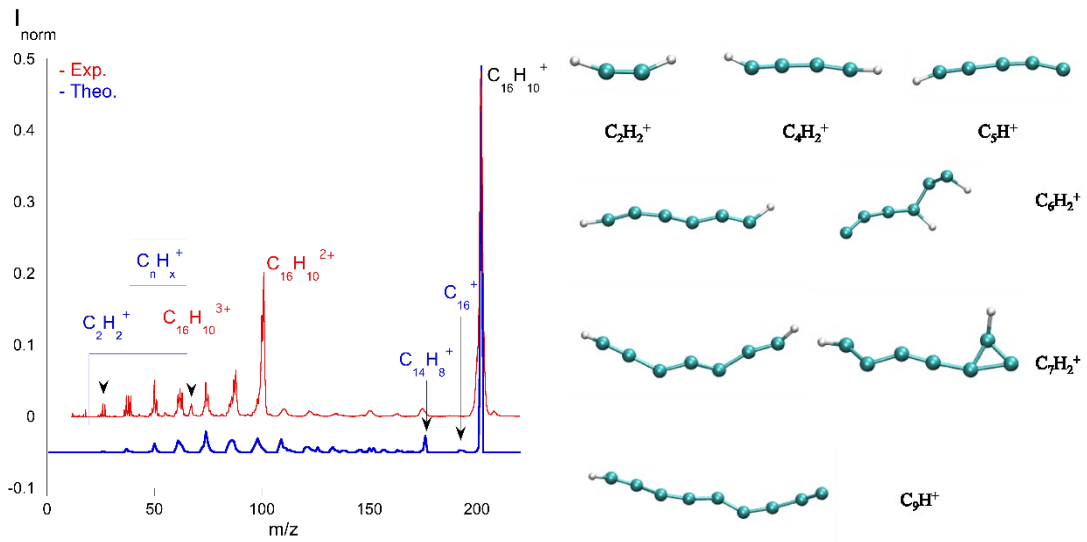
Dissociation of PAHs at high energy :MD/DFTB simulations vs collision experiments

A. Simon[1], M. Rapacioli[1], J.-P. Champeaux[2], P. Moretto Capelle[2] , M. Sence[2] et F.X. Gadéa[1]

[1] Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) , [2] Laboratoire Collisions Atomiques et Réactivité (LCAR)
[1 & 2] Université de Toulouse & CNRS, UT3-Paul Sabatier, 118 Route Narbonne, F-31062 Toulouse, France.

The energetic processing of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the interstellar medium (ISM) has sustained a lot of interest lately, motivated in particular by the need to understand the link between PAHs and other detected molecules (fullerenes, small molecules such as H_2 and C_2H_2) in space. At the vicinity of a star or in shock wave regions, PAHs are likely to undergo high energy collisions. We aim at reproducing these conditions and understanding the underlying physical and chemical processes *via* a synergistic approach between theory and experiment.

In this poster, we present theoretical results obtained for the dissociation of pyrene $C_{16}H_{10}$ at high energy obtained with molecular dynamics (MD) using a self-consistent-charge density functional based tight binding potential (SCC-DFTB) [1]. The theoretical results are compared to collision experiments (1 keV protons). The good agreement between theoretical and experimental mass spectra (Fig. 1 a) -(i)- validates the SCC-DFTB potential, -(ii)- confirms the main assumption used for the modeling, ie the fast internal conversion, and -(iii)- validates the energy transfer model. Insights into the structures of the fragments (Fig. 1 b) and fragmentation kinetics are also provided [2].



(a) (b)

Figure 1 *a) Experimental vs simulated spectra b) Examples of cationic fragments' geometries.*

[1] A. Simon, M. Rapacioli, G. Rouaut, G. Trinquier, F. X. Gadéa Phil. Trans. R. Soc. A 2017, 375 : 20160195
[2] A. Simon, J.-P. Champeaux, M. Rapacioli, P. Moretto-Capelle, F. X. Gadéa, M. Sence Theo. Chem. Acc. 2018, 137 : 106

State-selected ion-molecule reactions with VUV synchrotron radiation: the $O_2^+ + C_3H_6$ case

R. Thissen[1,2], C. Romanzin[1,2], R. Bouzidene[1], A. Xiang[1], A. Mhoudini[1,2], S. Thomas[1,3], J. Lemaire[1], and C. Alcaraz[1,2]

[1] *LCP, UMR8000 CNRS - Univ. Paris Sud et Univ. Paris-Saclay, Orsay – France*

[2] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin – France*

[3] *CSNSM, UMR8609 IN2P3 - CNRS - Univ. Paris Sud, Orsay – France*

**Corresponding authors:* Roland.thissen@u-psud.fr, christian.alcaraz@u-psud.fr

In this contribution, we will present recent results on state-selected ion-molecule reactions obtained with the CERISES set-up: a guided ion-beam experiment [1]. In these experiments, the photoionization of a neutral precursor by VUV synchrotron radiation and the TPEPICO technique are used to prepare state-selected cations before reaction, and absolute reaction cross sections are measured as a function of the cation excitation and collision energy.

Recent developments of the setup allow for the production of new types of neutral precursors such as hydrocarbon radicals ($C_xH_y^{\bullet}$) and clusters (A_n) opening the possibility of new studies on the reactivity of their cations, $[C_xH_y^{\bullet}]^+$ and $[A_n]^+$, which include the comparison of the reactivity of different isomers or the effect of solvatation on the reactivity of cations. This enhances the offer on the chemistry of ions to external users of SOLEIL who can apply for beamtime with the CERISES setup through an association between our team and SOLEIL.

The measurements that will be presented here are needed to refine the description of reactive astrophysical or industrial plasmas. The present results were recorded at SOLEIL synchrotron in spring 2018 in the framework of a collaborative project aiming at a better description and optimization of industrial plasmas used for depollution of factory exhaust. To this end, the chemistry of ionic form of the major atmospheric species with main industrial pollutants has to be described.

Here, molecular oxygen, O_2 has been used to produce molecular ions by photoionization. By means of coincidence methods, they were prepared in selected, long-lived vibrational and electronic states ($X^2\Pi_g$, v=0-15 and $a^4\Pi_u$, v=0-4).

Their reactivity with the propene molecule (CH_2=CH-CH_3) has been studied and, varying the excitation energy and the collision energy, and recording the absolute cross sections of all ionic products.

Very contrasted results have been obtained, and can though they can be described in terms of charge transfer and dissociative charge transfer, specific sensitivity to the ionic state as well as to the collision energy have been observed, and will be discussed during this talk.

[1] B.K. Cunha de Miranda, C. Romanzin, S. Chefdeville, V. Vuitton, J. Žabka, M. Polášek, and C. Alcaraz, *Reactions of state-selected $O^+(^4S, ^2D, ^2P)$ ions with methane*. J. Phys. Chem. A, 2015. **119**(23) 6082-6098.

Liste des participants

Abdelmouleh	Marwa	abdmouleh.marwa@yahoo.be
Alcaraz	Christian	christian.alcaraz@u-psud.fr
Arenguren	Juan Palbo	juan-pablo.ARANGUREN-ABRATE@univ-amu.fr
Barbatti	Mario	mario.barbatti@univ-amu.fr
Bessac	Fabienne	fabienne.bessac@purpan.fr
Beydoun	Ali	ali.beydoun@univ-paris13.fr
Brenner	Valérie	valerie.brenner@cea.fr
Briant	Marc	marc.briant@cea.fr
Broquier	Michel	michel.broquier@u-psud.fr
Calvo	Florent	florent.calvo@univ-grenoble-alpes.fr
Carcabal	Pierre	pierre.carcabal@u-psud.fr
Carles	Sophie	sophie.carles@univ-rennes1.fr
Chabot	Marin	chabot@ipno.in2p3.fr
Chirot	Fabien	fabien.chirot@univ-lyon1.fr
Clavaguera	Carine	carine.clavaguera@u-psud.fr
Crépin-Gilbert	Claudine	claudine.crepin-gilbert@u-psud.fr
Dedonder	Claude	claude.dedonder-lardeux@univ-amu.fr
Desfrançois	Charles	charles.desfrancois@univ-paris13.fr
Dezalay	Jordan	jordan.dezalay@u-psud.fr
Donon	Jeremy	jeremy.donon@cea.fr
Dontot	Léo	leo.dontot@irsamc.ups-tlse.fr
Dubosq	Clément	cdubosq@irsamc.ups-tlse.fr
Dugourd	Philippe	philippe.dugourd@univ-lyon1.fr
Durif	Olivier	olivier.durif@univ-rennes1.fr
Farizon	Bernadette	b.farizon@ipnl.in2p3.fr
Feketeova	Linda	l.feketeova@ipnl.in2p3.fr
Feraud	Géraldine	geraldine.feraud@upmc.fr
Fréreux	Joffrey	joffrey.frereux@u-psud.fr
Frison	Gilles	gilles.frison@polytechnique.edu
Gaigeot	Marie-Pierre	mgaigeot@univ-evry.fr
Galimberti	Daria Ruth	dariaruth.galimberti@univ-evry.fr
Gallican	Guillaume	guillaume.gallician@cea.fr
Gaveau	Marc-André	marc-andre.gaveau@cea.fr
Gervais	Benoit	gervais@ganil.fr
Gloaguen	Eric	eric.gloaguen@cea.fr
Grégoire	Gilles	gilles.gregoire@u-psud.fr
Grollau	Floriane	floriane.grollau@u-psud.fr
Harper	Oliver	oliver.harper@u-psud.fr
Hassenfratz	Maud	maud.hassenfratz@u-psud.fr
Indrajith	Suvasthika	indrajith@ganil.fr
Jacquet	Emmanuelle	emmanuelle.jacquet@unicaen.fr
Jouvet	christophe	christophe.jouvet@univ-amu.fr
Lacinbala	Ozan	ozan.lacinbala@u-psud.fr
Laurent	Adèle	Adele.Laurent@univ-nantes.fr
Le Barbu-Debus	Katia	katia.le-barbu-debus@u-psud.fr

Lepère	Valéria	valeria.lepere@u-psud.fr
L'Hermite	Jean-Marc	jean-marc.lhermite@irsamc.ups-tlse.fr
Martin	Serge	smartin@univ-lyon1.fr
Mascetti	Joelle	joelle.mascetti@u-bordeaux.fr
Mestdagh	Jean-Michel	jean-michel.mestdagh@cea.fr
Mons	Michel	michel.mons@cea.fr
Nieuwjaer	Nicolas	nicolas.nieuwjaer@univ-paris13.fr
Ohanessian	Gilles	gilles.ohanessian@polytechnique.edu
Parneix	Pascal	pascal.parneix@u-psud.fr
Pino	Thomas	thomas.pino@u-psud.fr
Poisson	Lionel	lionel.poisson@cea.fr
Poully	Jean-Christophe	poully@ganil.fr
Rapacioli	Mathias	mathias.rapacioli@irsamc.ups-tlse.fr
Renoud	Julie	julie.renoud@irsamc.ups-tlse.fr
Sens	Nicolas	nicolas.sens@ganil.fr
Simon	Aude	aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr
Sobanska	Sophie	sophie.sobanska@u-bordeaux.fr
Soep	Benoît	benoit.soep@cea.fr
Soorkia	Satchin	satchin.soorkia@u-psud.fr
Spiegelman	Fernand	fernand.spiegelman@irsamc.ups-tlse.fr
Sublemontier	Olivier	olivier.sublemontier@cea.fr
Thissen	Roland	roland.thissen@u-psud.fr
van der Rest	Guillaume	guillaume.van-der-rest@u-psud.fr
Viel	Alexandra	alexandra.viel@univ-rennes1.fr
Zamith	Sébastien	sebastien.zamith@irsamc.ups-tlse.fr
Zheng	Linjie	linjie.zheng@irsamc.ups-tlse.fr

Notes

Notes