

GDR 3533 'Edifices Moléculaires Isolés et Environnés'

Bilan des actions menées en 2016, programme pour 2017 et évolutions thématiques

1. Bilan des actions menées en 2016

Le GDR EMIE a partagé son budget en 2016 de façon équilibrée entre 2 actions principales, le soutien aux collaborations scientifiques (environ 6000 euros dédiés) et l'organisation de sa rencontre annuelle. Traditionnellement, le GDR alterne une réunion plénière et un atelier ou une école plus spécialisée portant sur un thème d'actualité. Avec le renouvellement sur 5 ans au lieu de 4 précédemment, nous avons choisi de débiter le mandat sur une plénière permettant de fédérer plus largement la communauté et notamment d'intégrer les équipes nous ayant rejoint.

1.1 Réunion plénière du GDR

Le colloque s'est tenu au manoir de la Vicomté à Dinard du 25 au 29 septembre 2016. Six orateurs invités furent sollicités pour donner un exposé de revue sur des thématiques mises en avant lors de la demande de renouvellement, Alexandre Faure (IPAG Grenoble), Eric Villenave (EPOC Bordeaux), Astrid Bergeat (ISM Bordeaux), Karine Beroff (ISMO Orsay), Manuel Goubet (PhLAM Lille), Martial Boggio-Pasqua (LCPQ Toulouse).

La réunion a réuni environ 50 participants, et le programme a été le suivant :

Dimanche 25 Septembre

18h00 Accueil des Participants

Lundi 26 Septembre

8h45 : **F. Calvo & T. Pino** Introduction Plénière

9h : **A. Faure** « Excitation collisionnelle des molécules astrophysiques »

10h45 : J. B. Mitchell « Mesures des nanoparticules avec le rayonnement synchrotron »

11h30 : M. Bonnin « Structures and IR spectral signatures of hydrocarbon nanoparticles »

14h : J. Mascetti « Photochemistry of water:PAH complexes and ice mixtures: the role of molecular orientation in reactivity »

14h45 : E. Michoulier « Modélisation de l'adsorption et de la spectroscopie de HAPs à la surface de la glace interstellaire »

15h30 : S. Martin « Fast cooling of PAH »

17h15 : C. Dubosq « A transferable pseudo-potential for water »

18h00 : **E. Villenave** « Sources, caractérisation et réactivité des composés polyaromatiques dans l'atmosphère: mesures de terrain, expériences en laboratoires et modélisation »

Mardi 27 Septembre

9h : **A. Bergeat** « Collisions moléculaires à très basse énergie pour l'astrophysique »

10h45 : N. Nieuwjaer « Développement d'une méthode alternative pour étudier les effets de radio-endommagements à l'échelle moléculaire »

11h30 : J. Bourgalais « Kinetics of Dimerization of Small Hydrocarbons at Low Temperatures »

14h : **M. Goubet** « Micro-solvatation d'agrégats d'eau en jet supersonique étudiée par spectroscopie infrarouge »

15h : B. Joalland « Réactivité des Anions Moléculaires à Basses Températures »

15h45 Session Posters

Mercredi 28 Septembre

9h : **K. Béroff** « Fragmentation moléculaire »

10h45: S. Soorkia « Dynamique du Passage aux Etats TICT dans les Aminopyridines Protonées »

11h30: A. Zehnacker « Bi-Chromophoric chiral peptides studied by conformation-sensitive vibrational spectroscopy »

14h : **M. Boggio-Pasqua** « Etude théorique de l'effet de l'environnement sur la photodynamique du chromophore de la protéine photo-active jaune »

15h : C. Clavaguéra « Développement de champs de forces polarisables pour la spectroscopie vibrationnelle et la modélisation de la réactivité »

15h45 : T. Very « Mécanismes de relaxation des états excités de peptides modèles »

17h : G. Frison « Structure électronique et signature IR de complexes organométalliques réduits en phase gaz »

17h45 : D. Scuderi « Caractérisation de modifications oxydatives du groupement thiol de la cystéine par spectroscopie IRMPD, simulations statiques et de dynamique moléculaire »

18h30 Table ronde

[Jeudi 29 Septembre](#)

9h00 Départ des participants

Cette rencontre a fourni l'occasion aux plus jeunes participants commençant leur thèse aussi bien d'appréhender certaines thématiques historiques du GDR (mécanismes collisionnels ou spectroscopie dans les molécules complexes) que d'être confrontés à des problématiques similaires mais issues de sciences de l'Univers ou de sciences biologiques. Les exposés de A. Faure ou Astrid Bergeat ont notamment permis d'illustrer les liens possibles entre communautés de physico-chimie moléculaire (de laboratoire principalement) et observations astrophysiques. Ceux de M. Goubet et M. Boggio-Pasqua ont remarquablement souligné l'importance des effets d'environnement sur les propriétés des molécules en spectroscopie et photodynamique. Enfin, E. Villenave a fortement enrichi notre connaissance de molécules hydrocarbonées polyaromatiques dans le contexte de leur impact environnemental.

2. Soutien aux collaborations

En 2016, douze demandes de soutien financier ont été honorées pour un montant compris entre 300 et 700 euros (500 euros en moyenne). Le financement de collaboration est très ancré dans notre communauté et nous avons pu vérifier cette année encore l'intérêt porté à cette source de financement qui, bien que modeste, vient en complément particulièrement utile et incitatif des ressources des équipes.

Parmi les douze projets soutenus, 11 ont pu être menés à bien et 1 devrait démarrer avec un peu de retard en 2016. Les 11 projets sur lesquels des avancées ont été obtenues sont (sans ordre particulier) :

Réactivité et isomérisation dans des systèmes hydrocarbonés d'intérêt astrophysique

ISMO (P. Parneix, C. Falvo) et LiPhy (F. Calvo)

L'objet de ce projet a été d'étudier par simulation moléculaire les mécanismes d'isomérisation dans des molécules hydrocarbonées polyaromatiques (pyrène, coronène) et la formation de défauts pentagonaux suite à des déshydrogénations multiples, pouvant conduire à une courbure des unités polyaromatiques. Ces processus seraient impliqués dans la formation de fullerènes récemment observés par spectroscopie optique et infrarouge dans le milieu interstellaire. L'isomérisation s'avère précisément en forte compétition avec la déshydrogénation, ce qui pourrait contribuer à remettre en question le chemin réactif conduisant aux fullerènes dans la littérature astrophysique.

1 publication soumise

Theoretical treatment of C_nN^+ -He collisions at high velocity

ISMO, IPNO, CELIA, LCPMR et UAM Madrid

L'objectif de ce projet est d'interpréter les sections efficaces de capture électronique, d'excitation et d'ionisation entre ions C_nN^+ et projectiles d'hélium à haute vitesse (2.25 unités atomiques). Grâce au soutien du GDR, Thejus Mahajan, étudiant en thèse à l'ISMO, s'est rendu à Madrid pour travailler avec Clara Illescas (UAM) et Bernard Pons (CELIA) sur ce sujet. Les calculs de sections efficaces conduits par trajectoires Monte Carlo classiques se sont avérés en bon accord avec les mesures expérimentales.

1 publication soumise

Spectroscopies de complexes [PAH_xM_y] (M=H₂O, Fe) d'intérêt astrophysique et atmosphérique : expériences en environnement cryogénique et approches théoriques

ISM (J. Mascetti et J. Noble) et LCPQ (A. Simon)

Des mesures en laboratoire de spectroscopies IR et UV-visible de complexes de molécules polycycliques aromatiques hydrogénées en présence d'atomes de fer ou de molécules d'eau ont été réalisées en matrice de gaz rares et dans des glaces d'eau. L'interprétation des mesures nécessite des simulations théoriques auxquelles J. Noble, post-doctorante à l'ISM, a pu participer au LCPQ de Toulouse grâce au soutien du GDR. Afin de permettre des calculs précis sur des grands systèmes environnés par la méthode DFTB, J. Noble a effectué des calculs de référence de potentiels d'ionisation sur les complexes hydratés de PAH.

1 publication soumise

Adsorption de PAH sur la glace. Expériences en environnement cryogénique et simulations

PhLAM (C. Toubin, E. Michoulier), ISM (J. Mascetti), LCPQ (A. Simon, F. Spiegelman, J. Cuny)

Le GDR a financé le séjour d'E. Michoulier simultané à la visite de J. Noble (voir projet précédent), permettant ainsi de confronter plus directement les calculs de spectres DFTB de PAH en environnement cryogénique aux mesures, et l'effet des surfaces de glace sur le potentiel d'ionisation de ces molécules.

1 publication soumise

Dichroïsme circulaire vibrationnel : une approche expérimentale et théorique de systèmes en forte interaction avec l'environnement

ISMO (K. Le Barbu-Debus, A. Zehnacker), LCP (C. Clavaguéra), PASTEUR (R. Vuilleumier), LiPhy (F. Calvo)

Le dichroïsme circulaire vibrationnel est une technique extrêmement sensible d'identification de conformations moléculaires absolues qui, comme la spectroscopie infrarouge traditionnelle, nécessite le soutien de la théorie afin d'interpréter les mesures expérimentales. Sa plus grande sensibilité pose également des difficultés supplémentaires à la théorie, qui ne peut s'affranchir des anharmonicités. Des mesures ont été effectuées à l'ISMO pour des molécules en solvant comme le 1-indanol présentant un mouvement d'inversion de cycle très anharmonique. Des récentes avancées en dynamique moléculaire *ab initio* ont confirmé la conformation préférentielle d'une molécule de solvant DMSO sur un site spécifique du soluté, et rendent correctement compte des mesures.

1 publication en préparation

Propriétés des états excités de systèmes moléculaires neutres et protonés

PIIM (C. Juvet, C. Dedonder-Lardeux, N. Esteves Lopez), ISMO-CLUPS (M. Broquier, S. Soorkia, G. Grégoire)

Des mesures de spectres vibroniques ont été effectuées sur des molécules protonées (azine, diazines, bases de l'ADN) et les durées de vie ont été enregistrées à Orsay. Ces travaux ont montré le rôle crucial du site de protonation sur ces durées de vie et, dans le cas de pyridines substituées, la présence d'un état de torsion à transfert de charge intramoléculaire. Des mesures sur des systèmes neutres de réactions photo induites ont porté sur la formation d'exciplexes et de transfert d'hydrogène dans des agrégats moléculaires hétérogènes. Il a été notamment montré que la dissociation de l'eau dans les agrégats pyridine-eau peut survenir après excitation UV à 4.8 eV.

2 publications communes publiées en 2016

Mesure directe de la fluorescence de Poincaré pour des cations HAP de petite taille

ILM (S. Martin, L. Chen, R. Bredy, M. Ji, J. Bernard) et IRAP (C. Joblin et A. Bonnamy)

La collaboration a visé à étudier le refroidissement rapide de PAH par émission de photons visibles par fluorescence de Poincaré, mécanisme en compétition avec la dissociation. Ce signal de fluorescence est très ténu et sa détection requiert des améliorations techniques considérables, déjà effectuées (amélioration de l'intensité du faisceau, calfeutrage optique de la chambre) ou envisagées prochainement (filtres pour réduire le bruit issu des collisions, amélioration du vide).

1 publication en 2016

Caractérisation structurale d'azobenzènes cycliques par spectrométrie de mobilité ionique

LAMBE (J-Y. Salpin), ISA (F. Chirot), ILM (équipe Ph. Dugourd)

La spectrométrie par mobilité ionique permet de différencier des conformères, et cette technique a été appliquée à des molécules d'azobenzène formant des commutateurs moléculaires sensibles à la lumière ou la température. L'objet de la collaboration a été d'étudier l'interconversion entre isomères Z1, Z2 et E par spectrométrie de masse. En effectuant une ionisation et une transmission des ions les plus douces possibles, la présence de deux conformations convertibles a pu être établie et permis de montrer l'interconversion in situ dans le spectromètre de masse.

1 publication en préparation

Spectroscopie UV/visible de peptides radicalaires intacts après transfert d'électrons

CIMAP (J.-C. Pouilly, M. Lalande) et LCM (G. Frison)

Le projet a pour objet de déterminer l'influence de molécules liées de façon non-covalente à des molécules d'intérêt biologique sur la dissociation de radicaux créés après capture ou transfert d'électron au travers de leur signature spectroscopique UV/visible. Des résultats partiels ont été obtenus en spectrométrie de masse suite à capture électronique. Les spectres de masse obtenus sur le complexe $[\text{KEK}+3\text{H}]^{3+}$ lié à un éther-couronne indiquent que le peptide capture l'électron puis transfère un proton à l'éther-couronne qui se détache ensuite.

1 publication en préparation

Interaction nanogouttelettes et nanoparticules avec laser ultra-intense. Optimisation de source aérosol et détection de particules chargées

CELIA (J.-E. Ducret), ILM (R. Antoine) et C2CP

Ce projet vise à développer un réacteur utilisant des réactions de fusion nucléaire induites par explosions coulombiennes pour réaliser des échauffements localisés très intenses. Le GDR a financé des missions entre Lyon et Bordeaux pour valider au CELIA l'approche d'une cible aérosol développée à l'ILM pour la génération de particules chargées accélérées. Ces particules sont issues de l'irradiation de gouttelettes sub-micrométriques par un laser ultrabref et ultra-intense. La preuve de concept étant faite, il s'agira ensuite d'employer des nanoparticules fonctionnalisées pour espérer initier des événements de fusion nucléaire aneutronique.

1 poster présenté

Spectroscopie d'hydrocarbures d'intérêt astrophysique

ISMO (C. Falvo, M. Bonnin, P. Parneix) et LCPQ (A. Simon et M. Rapacioli)

L'interprétation des bandes infrarouges aromatiques dans les spectres d'émission IR du milieu interstellaire s'avère plus complexe qu'initialement présentée comme issue de petits polycycliques aromatiques, et le projet vise à clarifier les signatures spectroscopiques d'une plus grande variété de molécules hydrocarbonées pouvant notamment posséder un caractère partiellement amorphe. A ce stade, des structures engendrées par champ de force réactif (AIREBO) à l'ISMO ont été transférées au LCPQ pour une caractérisation spectrale par une méthode quantique approximative (DFTB).

2. Projets d'actions pour 2017

En alternance avec la rencontre plénière, le GDR organisera en 2017 une réunion dépassant son périmètre traditionnel pour s'ouvrir aux champs disciplinaires connexes. L'édition 2017 s'exprimera sous forme d'une école thématique pour laquelle la formation permanente du CNRS vient de nous confirmer son soutien financier. Cette école sera consacrée aux développements théoriques et visera notamment à permettre aux membres de la communauté de se former aux différentes méthodologies pour le traitement de la structure électronique, de la dynamique des noyaux ou des techniques statistiques, entre autres. Comme mis en avant dans le projet de renouvellement du réseau, l'école mettra un accent particulier à décrire les façons de prendre en compte les environnements solides (matrices ou surfaces) ou liquides (solvants) des systèmes moléculaires. Les orateurs sollicités pour cette école sont issus de la communauté de physico-chimie théorique française et sont plus particulièrement spécialiste des phases condensées.

L'école se tiendra pendant la 2e semaine d'octobre 2017 au Centre Blaise Pascal à l'ENS de Lyon, site équipé de terminaux informatiques et dotés des logiciels nécessaires au bon déroulement des travaux pratiques numériques. Une trentaine de participants sont attendus.

Suivant la dotation financière dont bénéficiera le GDR en 2017, nous espérons consacrer la même somme qu'en 2016 au soutien aux collaborations, soit une enveloppe de 6000 euros à répartir début 2017 suite à un appel à projets.

3. Évolutions thématiques notables au cours de 2016

La réunion plénière a permis de mettre en exergue plusieurs activités devant permettre dans un avenir proche une meilleure synergie entre les expertises traditionnelles du GDR en physique moléculaire des systèmes complexes et les disciplines proches vers lesquelles notre réseau s'est particulièrement ouvert à l'occasion de son renouvellement :

– en sciences de l'Univers, les spectroscopies infrarouge et UV/visible deviennent de plus en plus difficiles à interpréter à mesure que les molécules, bien qu'isolées, se complexifient. Notre GDR a ici un rôle important à jouer. Par ailleurs, la compréhension des processus collisionnels dans les milieux atmosphériques ou astrophysiques nécessite également d'être capable d'étudier ou de reproduire ces mêmes processus en laboratoire où les conditions y sont mieux contrôlées. L'alimentation des bases de données en planétologie ou en astrophysique par des données telles que sections efficaces ou constantes de vitesse, calculées pour des molécules de plus en plus grandes, implique des efforts théoriques incitant ces communautés à se rapprocher de nous.

– le traitement de l'environnement est un sujet intrinsèquement d'actualité en physico-chimie théorique de l'état condensé, pour laquelle la description des forces à longue portée, des milieux continus polarisables tels que solvants polaires, ou encore les partitionnements du système entre parties active et spectatrice sont au cœur de développements forts. Ces avancées rencontrent également certaines thématiques d'excellence de notre réseau, comme en dynamique des états excités. Du point de vue expérimental, il est probable que notre communauté, où la solvatation est envisagée à la molécule près, puisse dans les années à venir rencontrer de façon fructueuse les problématiques présentes en phase liquide.

– la communauté est par ailleurs de plus en plus sensible aux aspects statistiques, et la manière propre de les prendre en compte dans l'analyse des résultats ainsi que du contrôle des erreurs associées. Chez les théoriciens, les outils de simulations et l'amélioration des moyens numériques (machines et logiciels) permettent de dépasser certaines limites et d'envisager des systèmes moléculaires de milliers de degrés de liberté partiellement ou totalement traités de façon quantique, sur des échelles de temps approchant la nanoseconde (et non la dizaine de picosecondes comme encore récemment). Les techniques expérimentales de mesures en coïncidence ou les (mini) anneaux de stockage sont deux exemples d'avancées récentes permettant d'accéder à des phénomènes fins (dissociations statistique ou non ergodique) ou lents (refroidissements radiatif ou non-radiatif).