

# JOURNEE DE LA FEDERATION DE CHIMIE-PHYSIQUE DE PARIS- SACLAY (FR 3510)

**5 JUILLET 2018**

**AMPHI PIERRE FAURRE – ECOLE POLYTECHNIQUE**



**Contacts :**

Gilles Frison (01.69.33.48.34 ; [gilles.frison@polytechnique.edu](mailto:gilles.frison@polytechnique.edu))

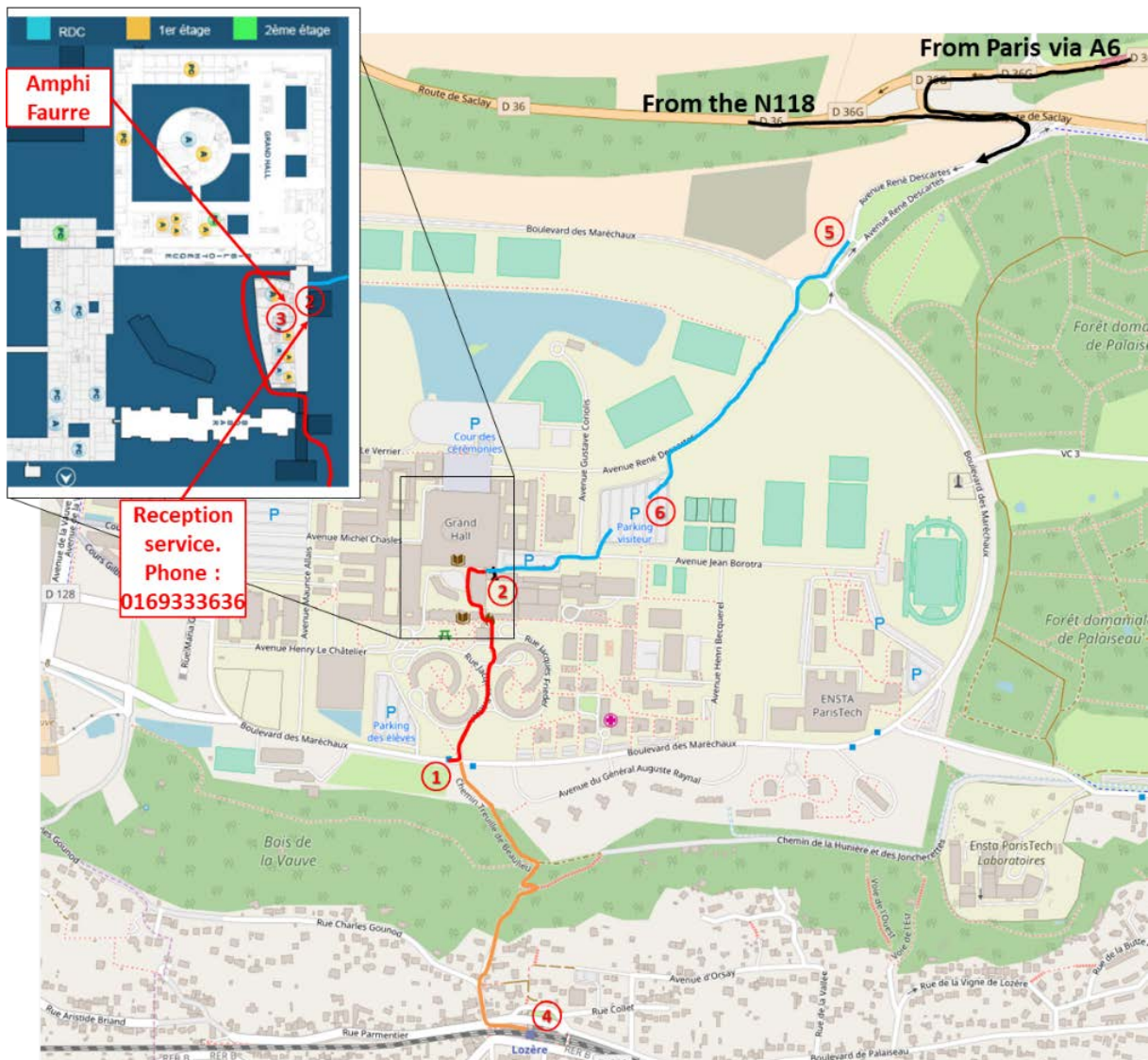
Thomas Gustavsson, (01.69.08.93.09 / 06.09.04.12.18 ; [thomas.gustavsson@cea.fr](mailto:thomas.gustavsson@cea.fr))

Cédric Tard (01.69.33.48.43 / 06.82.19.12.53 ; [cedric.tard@polytechnique.edu](mailto:cedric.tard@polytechnique.edu))

## Accès à l'amphi Pierre Faurre

See <https://www.polytechnique.edu/en/maps-and-directions> for general information.

The easiest way coming from Paris is to stop at the Massy-Palaiseau RER B station and take the 91.06(B,C) or 91.10 bus and stop at the « Lozère » bus stop (1) on the campus. From there, follow the path (in red) to enter the main building at the accueil / reception service (2) (where you will a priori need to identify yourself), then you can access the Pierre Faurre amphitheater (3) where the conference is held.

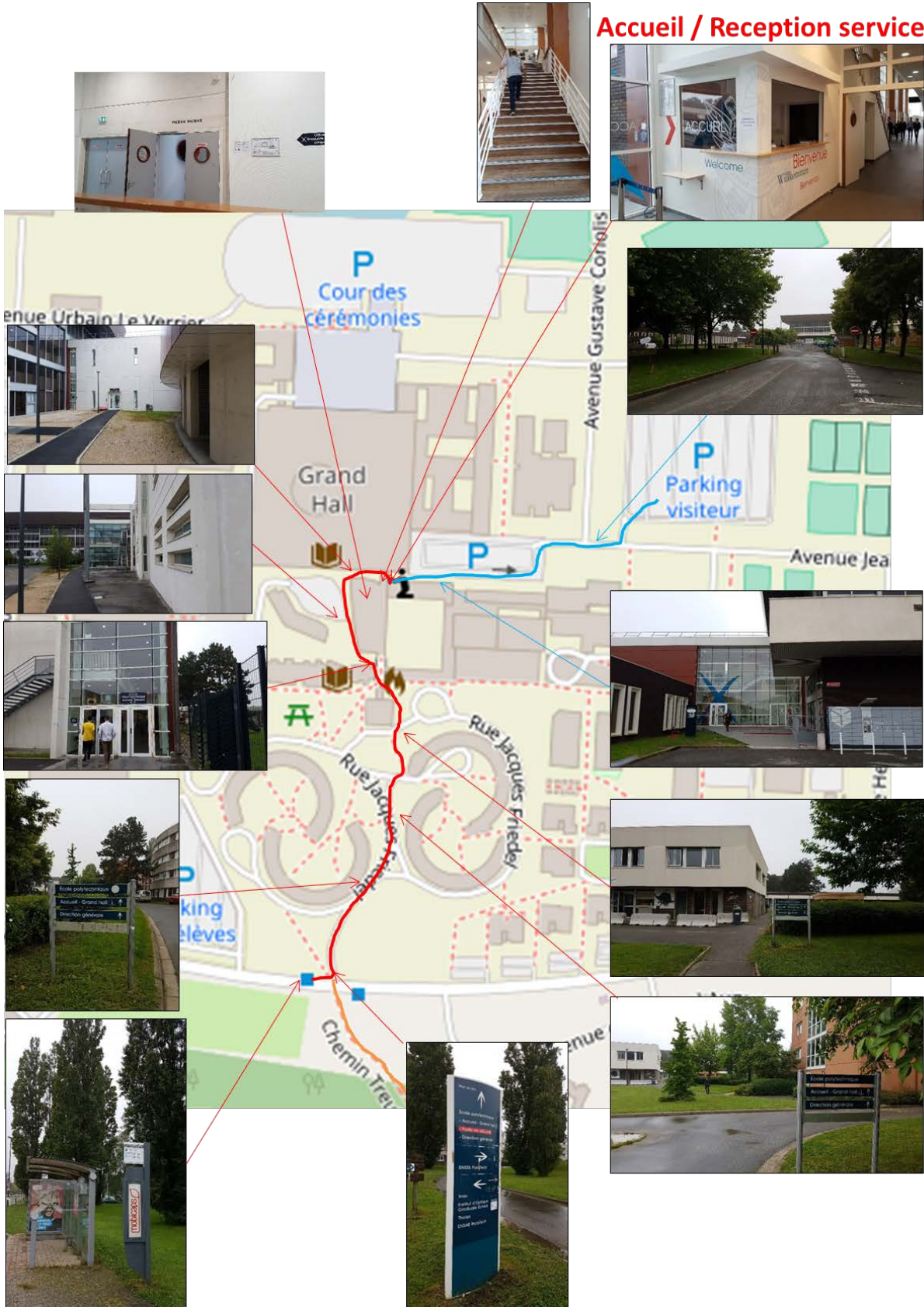


### You can also:

Stop at the « Lozère » RER B station (4) and use the pedestrian route (approx. 15-minute walk, 300 steps. In orange) up to the campus.

Access by car (in blue) : enter to the campus by the main entrance (5) and park on the car park for visitors (6). Then walk to the reception service (2). (GPS car park: 48°42'47.8"N 2°12'48.9"E ; 48.713275, 2.213593)

## Accueil / Reception service



**PROGRAMME**

8h45-9h15	Accueil des participants		
9h15-9h30	Introduction	<i>Henri-Jean Drouhin (Ecole polytechnique) et Thomas Gustavsson (LIDYL)</i>	
9h30-10h15	<b>Conférence 1:</b> Dominique Bourgeois	<b>IBS Grenoble</b>	<i>Structural photophysics of fluorescent proteins used in super resolution microscopy</i>
10h15-10h30	Sanaz Keykhosravi	<b>Lip(Sys)2</b>	<i>Inhibition ex vivo par des fullerènes de l'activation de basophiles humains de patients allergiques à l'arachide</i>
10h30-10h45	Stéphane Bouchonnet	<b>LCM</b>	<i>Un nouveau logiciel pour le traitement statistique de spectres de masse haute résolution</i>
10h45-11h20	<i>Pause café/Posters</i>		
11h20-11h45	<b>KL1:</b> Pascale Roy	<b>Synchrotron SOLEIL</b>	<i>Le programme scientifique de la ligne IR/THz AILES du synchrotron SOLEIL</i>
11h45-12h00	Gilles Grégoire	<b>CLUPS/ISMO</b>	<i>Excited State Dynamics of Protonated Cytosine via Cryogenic Ion Spectroscopy</i>
12h00-12h15	Luca Polacchi	<b>PPSM</b>	<i>Towards Accurate Fluorescent Force Sensors Relying on Mechanofluorochromic Polydiacetylene-based Materials</i>
12h15-12h40	<b>KL2:</b> Pierre Chaminade	<b>Lip(Sys)2</b>	<i>Analyse des extraits lipidiques totaux par NPLC/HRMS</i>
12h40-14h00	<i>Repas/Posters</i>		
14h00-14h45	<b>Conférence 2:</b> Alexandra Olaya-Castro	<b>Univ. College London</b>	<i>Vibronic coherence in photosynthetic complexes and how we may probe it</i>
14h45-15h00	Daria R. Galimberti	<b>LAMBE</b>	<i>Simplifying the calculations of IR, Raman and SFG spectra from DFT-based molecular dynamics simulations</i>
15h00-15h15	Caroline Chipeaux	<b>Lip(Sys)2</b>	<i>Profilage par HPLC-MS/MS des phospholipides et sphingolipides érythrocytaires</i>
15h15-15h40	<b>KL3:</b> Fabien Gatti	<b>ISMO</b>	<i>About the importance of quantum effects in Chemistry</i>
15h40-16h15	<i>Pause café/Posters</i>		
16h15-16h40	<b>KL4:</b> David Touboul	<b>ICSN</b>	<i>New analytical strategies for the dereplication of natural substances</i>
16h40-16h55	Pierre Archirel	<b>LCP</b>	<i>Radiolyse du TBP (tributyl phosphate) pur : identification des produits par simulation moléculaire</i>
16h55-17h10	Thu-Trang Tran	<b>ISMO</b>	<i>Watching light induced accumulation of two charges on methylviologen using nanosecond pump-pump-probe set up</i>

## **Résumés des Communications**

## **Structural photophysics of fluorescent proteins used in super resolution microscopy**

Dominique Bourgeois

*Institut de Biologie Structurale J-P. Ebel, 71 Avenue des Martyrs, 38044 GRENOBLE*

Phototransformable fluorescent proteins (PTFPs) are widely used in many advanced fluorescence microscopy methods such as nanoscopy. A plethora of PTFPs have been engineered in recent years, which display a variety of photoactivation, photoconversion, photoswitching, photoblinking and photobleaching properties that can be used at advantage in many super-resolution schemes, but that are also at the origin of major complications and artifacts, making these fascinating genetically encoded labels still far from ideal.

In this talk, I will review how kinetic X-ray crystallography, optical spectroscopy and molecular dynamics simulations can be combined with single-molecule investigations to reveal phototransformation mechanisms of PTFPs at the near-atomic level.

## Inhibition *ex vivo* par des fullerènes de l'activation de basophiles humains de patients allergiques à l'arachide

Sanaz Keykhosravi<sup>1,2</sup>, Hélène Sénéchal<sup>1</sup>, Rihane Arif<sup>3</sup>, Jean-Marc Busnel<sup>3</sup>, Marie-Ange Selva<sup>1</sup>, Rémy Couderc<sup>1</sup>, Pascal Poncet<sup>1, 4</sup>, Yongmin Zhang,<sup>5</sup> Andrea Hirsh,<sup>6</sup> Lon J. Wilson<sup>7</sup> et Fathi Moussa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Hôpital d'Enfants Armand Trousseau, APHP, Laboratoire de Biochimie, <sup>2</sup>Letiam EA 7375, Universités Paris-Sud et Paris-Saclay, <sup>3</sup>Beckman Coulter, Life Science Research, Marseille. <sup>4</sup>Institut Pasteur, CITECH, Paris.

<sup>5</sup>CNRS, Université Pierre & Marie Curie, Paris 6. <sup>6</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-91054 Erlangen, Germany. <sup>7</sup>Department of Chemistry, Richard E. Smalley Center for Nanoscale Science and Technology, and Center for Biological and Environmental Nanotechnology, P.O. Box 1892, Rice University-MS 60, Houston, Texas 77251-1892.

De nombreuses études ont montré que le [60]fullerène ou C<sub>60</sub> [1] et ses dérivés présentent une large gamme d'activités biologiques d'intérêt dans le domaine biomédical [2, 3]. Ces activités seraient liées aux 30 double-liaisons présentes à la surface de cette molécule sphérique, formée de 60 atomes de carbone [4]. En effet, ces composés présentent des propriétés anti-oxydantes avec des activités cyto- et neuro-protectrices remarquables [2-4].

Pour évaluer la capacité des fullerènes à interférer avec des mécanismes cellulaires impliquant un stress oxydatif, nous avons testé leurs effets sur l'activation des basophiles [5]. Le test d'activation des basophiles est l'une des méthodes utilisées pour le diagnostic des allergies. L'activation de ces cellules entraîne la libération des médiateurs de l'inflammation et de la réponse immune accompagnés de sous-produits du stress oxydatif. Le test est évalué par l'expression des marqueurs de surface CD63 et CD203c des basophiles, induite par un allergène, mesurée par cytométrie de flux [6]. L'étude a été réalisée *ex vivo* sur le sang de 5 enfants allergiques aux protéines de l'arachide en présence ou en absence de fullerènes à concentrations variables. Pour étudier l'impact des fullerènes sur l'activation IgE dépendante de basophiles humains, le C<sub>60</sub> natif n'étant pas soluble dans les milieux biologiques, nous avons utilisé 4 de ses dérivés hydrosolubles, synthétisés par nos partenaires chimistes nationaux et internationaux, dont le C<sub>60</sub>-cyclodextrine (FD), le C<sub>60</sub>-sérinyl-malonate (FSM), le dendro-C<sub>60</sub> (DF) et un dérivé poly-hydroxylé (fullérol).

Les résultats montrent que les dérivés étudiés, notamment les mono-adduit où la molécule de C<sub>60</sub> est plus accessible, pré-incubés (1h) à des concentrations nano-molaires, sont capables de diminuer l'expression de CD203c traduisant une inhibition significative (jusqu'à 20 %) de l'activation des basophiles. L'effet inhibiteur n'est observé que pour les concentrations les plus faibles. Au-delà d'un certain seuil de concentration, l'effet diminue de manière significative, probablement en raison de l'agrégation des fullerènes [2-4]. En effet, le C<sub>60</sub> et ses dérivés n'agissent que lorsqu'ils sont en solution, quand la surface de la cage « fullerène » est directement accessible [4]. Afin de confirmer cette hypothèse, des expériences complémentaires sont en cours pour déterminer la taille des agrégats et leur effet sur le signal de fluorescence ainsi que la bio-localisation des fullerènes. En outre, des expériences sur des modèles *in vivo* sont envisagées pour confirmer l'effet antiallergique.

[1] H. W. Kroto et al., Nature, vol. 318, pp. 162–163, 1985.

[2] S. Bosi, et al. Eur. J. Med. Chem., vol. 38, no. 11–12, pp. 913–923, 2003.

[3] F. Moussa. Nanobiomaterials: Nanostructured materials for biomed. appl. Elsevier S&T Books, 2018.

[4] N. Gharbi, et al. Nano Lett., vol. 5, no. 12, pp. 2578–2585, 2005.

[5] J. J. Ryan, et al., The Journal of Immunology 179 (1): 665–72.

[6] S. U. Patil et al. J. Allergy Clin. Immunol., vol. 134, no. 3, pp. 653–654, 2014.

## Un nouveau logiciel pour le traitement statistique de spectres de masse haute résolution

Edith Nicol<sup>1</sup>, Yao Xu<sup>2</sup>, Zsuzsanna Varga<sup>1</sup>, Rose Grosshans<sup>1</sup>, Stéphane Bouchonnet<sup>1</sup>, Marc Lavielle<sup>2</sup>

1) *Laboratoire de Chimie Moléculaire - Ecole polytechnique 91128 Palaiseau*

2) *Laboratoire de Mathématiques Appliquées - Ecole polytechnique 91128 Palaiseau*

Le Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Ecole polytechnique étudie de nouvelles approches non ciblées visant à établir des diagnostics globalisés de pollution/dépollution d'échantillons environnementaux comportant plusieurs milliers de constituants organiques. Dans ce contexte, nous travaillons actuellement, en partenariat avec une équipe de mathématiques appliquées, au développement d'un logiciel destiné à assister les utilisateurs de spectromètres de masse à très haute résolution (Q-TOF, Orbitrap, ICR) dans le traitement de jeux de données complexes. Il s'agit principalement de repérer des variations significatives entre populations de spectres de masse enregistrés avant, pendant et après un traitement (chimique, physique ou biologique) appliqué à une matrice complexe à haute variabilité spatio-temporelle (eaux de rivière, de station d'épuration, émulsions cosmétiques, fruits, légumes, etc.). Contrairement aux logiciels commerciaux qui traitent - pour la plupart - les données complexes par des approches de type analyse en composante principale, celui-ci utilise des tests statistiques (ANOVA, tests de corrélation), après avoir « recalé » les pics des spectres de masse en  $m/z$  pour corriger d'éventuels effets de charge d'espace. Une première version de ce logiciel est actuellement testée au Laboratoire sur des analyses réalisées en infusion-ESI+/ESI- d'échantillons d'eau prélevés en entrée et en sortie de station d'épuration ainsi que sur des échantillons prélevés lors d'une étude cinétique de photolyse en matrice complexe (eau de lac chargée en matière organique dissoute). Les résultats de ces tests préliminaires seront présentés et commentés. Ce logiciel sera disponible en ligne à l'automne prochain avec un accès libre de droits pour les chercheurs académiques. Il est prévu que la commercialisation du logiciel soit réalisée dans un an par la Société X-Soft (INRIA) si les retours des utilisateurs sont positifs.



## Le programme scientifique de la ligne IR/THz AILES du synchrotron SOLEIL

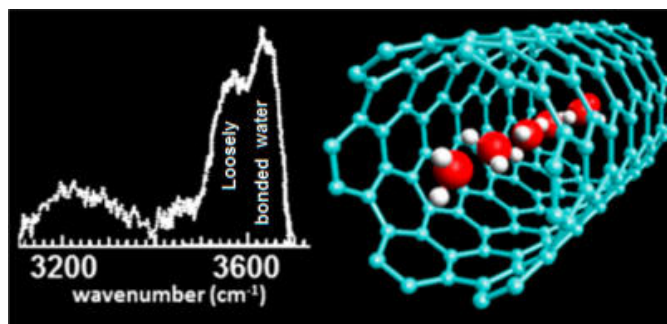
Pascale Roy

*Responsable de la ligne AILES, Synchrotron SOLEIL*

La ligne AILES exploite la spectroscopie d'absorption IRTF pour l'étude de molécules ou de matériaux. Elle couvre une large gamme s'étendant des Infrarouges (IR) aux TéraHertz (THz) ou IR lointains.

Cette installation vise en particulier à combler le gap spectral des Terahertz entre les domaines infrarouge moyen et micro-ondes et ce avec une intensité importante combiné à une haute stabilité permettant ainsi l'étude d'échantillons sous des conditions physiques variées.

Après une présentation des principaux éléments et des performances de la ligne, plusieurs exemples relevant de la Chimie Physique seront présentés et en particulier une analyse de l'organisation en réseaux des molécules d'eaux piégés dans différents matériaux nanoporeux, une étude du mécanisme de la supraconductivité à température record et une détermination du spectre de rotation de molécules d'intérêt atmosphérique.



*La distribution en réseau 1D des molécules d'eau dans un nanotube de carbone*

[1] Dalla Bernardina, S., Paineau, E., Brubach, J.B., Judeinstein, P., Rouzière, S., Launois, P., Roy, P. "Water in carbon nanotubes: the peculiar hydrogen bond network revealed by infrared spectroscopy" *J. Am. Chem. Soc.*, **2016** 138(33): 10437–10443.

[2] Capitani, F., Langerome, B., Brubach, J.B., Roy, P., Drozdov, A., Eremets, M.I., Nicol, E.J., Carbotte, J.P., Timusk, T. "Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H3S" *Nature Physics*, **2017** 13(9), 859–863.

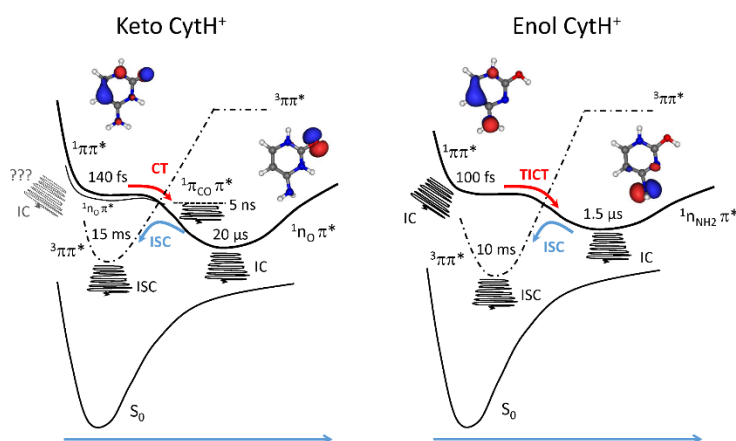
## Excited State Dynamics of Protonated Cytosine via Cryogenic Ion Spectroscopy

M. Broquier,<sup>1,2</sup> S. Soorkia,<sup>1,2</sup> G. Pino,<sup>3</sup> C. Dedonder,<sup>4</sup> C. Juvet,<sup>4</sup> and G. Grégoire<sup>1,2</sup>

- 1) Centre Laser de l'Université Paris-Sud (CLUPS/LUMAT), Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France
- 2) Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France
- 3) Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC) CONICET – UNC, X5000HUA Córdoba, Argentina
- 4) CNRS, Aix Marseille Université, PIIM UMR 7345, 13397, Marseille, France

A new experimental apparatus comprising a cryogenic cold 3D quadrupole ion trap (QIT) has been recently implemented at the laser facility of the University Paris Sud (CLUPS). The cold temperature achieved in the QIT (about 15 K) along with the set of available tunable lasers offer great opportunities for the precise studies of gas phase reaction of molecular ions, depending on their conformations, with a control of the excess energy deposited in the system and the detection of all the fragmentation channels. Multiple UV photodissociation techniques have been developed, including single and double resonance UV-UV hole burning spectroscopy along with time-resolved excited state lifetime measurements through a pump-probe scheme.<sup>1,2</sup>

The multiscale excited state lifetimes of protonated enol and keto cytosine have been recorded for mode-specific vibronic transitions over more than 10 orders of magnitude, from subpicosecond to millisecond. The locally excited  $1\pi\pi^*$  state decays in the femtosecond range toward long-lived charge transfer and triplet states with lifetimes ranging from micro-seconds to milliseconds, respectively. A three-step mechanism ( $1\pi\pi^* \rightarrow 1CT \rightarrow 3\pi\pi^*$ ) is proposed where internal conversion from each state can occur leading ultimately to fragmentation in the ground electronic state.<sup>3</sup>



[1] S. Soorkia, M. Broquier and G. Grégoire, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 4349–4355.

[2] M. Broquier, S. Soorkia and G. Grégoire, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 25854–25862.

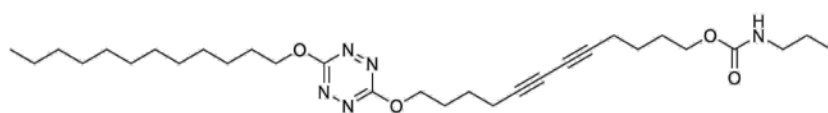
[3] M. Broquier, S. Soorkia, G. Pino, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet and G. Grégoire, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 6429–6439.

## Towards Accurate Fluorescent Force Sensors Relying on Mechanofluorochromic Polydiacetylene-based Materials

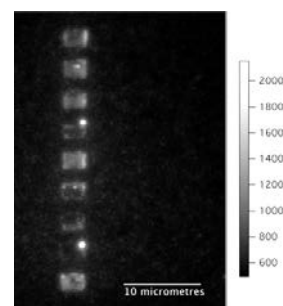
Luca Polacchi, Arnaud Brosseau, Rémi Métivier, Clémence Allain

PPSM, CNRS, ENS Paris-Saclay, France

Mechanofluorochromic materials are a recently discovered class of compounds that change their fluorescent properties when subjected to external mechanical stimulation. [1] This mechanical force produces changes in its supramolecular structure, resulting in a modified radiative relaxation of the excited state, ultimately producing a different emitted light (emission wavelength, fluorescence quantum yield, fluorescence lifetime). Polydiacetylenes are ordered  $\pi$ -conjugated systems whose topochemical polymerization can be obtained by UV irradiation at 254 nm. [2] They are usually present in two forms, “blue” ( $\lambda_{\text{abs}} = 600\text{-}630\text{ nm}$ ) or “red” ( $\lambda_{\text{abs}} = 520\text{-}550\text{ nm}$ ), according to the degree, orientation and planarity of their molecular packing. [3] When an external stimulus, like a mechanical force, is applied, the molecular packing is modified and the system is converted from the blue to the red form. We are interested in the study of compounds where an appropriate fluorophore, as a tetrazine ring, is attached to the main chain (Figure 1a). In this case, an energy transfer occurs uniquely towards the blue form of the polymer: before mechanical stimulation the fluorophore’s fluorescence ( $\lambda_{\text{em}} = 560\text{ nm}$ ) is quenched, while after mechanical stress is applied, the polymer is converted to the red form and the energy transfer is blocked, thus the emission is restored. In conclusion, a fluorescent ON-OFF switching sensor responsive to forces can be built. [4] The interest is in studying the nanoscale response to forces in the nN range aiming at providing a mechanical sensor with a well-defined correlation force-fluorescence recovery. The morphologic study of vacuum-evaporated thin films of such a compound as well as its photopolymerisation properties and its photophysical response to shearing at the nanoscale (Figure 1b), performed by an AFM coupled with a fluorescence microscope, will be presented.



(a)



(b)

(a) Diacetylene chain substituted by a tetrazine ring, which was synthesized and studied; (b) tetrazine fluorescence recovery after transition of the polydiacetylene chain upon nano-shearing (nominal force 125 nN).

[1] Y. Sagara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4273-4280.

[2] X. Chen, G. Zhou, X. Peng, and J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4610-4630

[3] M. A. Reppy and B. A. Pindzola, *Biosensing Chem. Commun.*, **2007**, 42, 4317-4338

[4] T. Barisien et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 10836-10841

## Analyse des extraits lipidiques totaux par NPLC/HRMS

Pierre Chaminade

*Lip(Sys)2, Faculté de pharmacie, Université Paris-Sud, Chatenay-Malabry*

La chromatographie d'adsorption sur phase stationnaire de silice vierge est réputée délicate de mise en œuvre et difficile à coupler à la spectrométrie de masse compte tenu de la nature des solvants utilisés.

Une méthode développée récemment au sein du laboratoire permet la séparation d'une large gamme de classes de lipides. Elle permet de résoudre 31 composés lipidiques et a été appliquée à plusieurs matrices (cœur, foie, cerveau, soja, blé, levure et les bactéries).

La séparation a été couplée à la détection par diffusion de lumière par évaporation (ELSD), à la détection par aérosol à charge corona (Corona-CAD)® et à la spectrométrie de masse. Trois interfaces d'ionisation à pression atmosphérique (API) communes ont été utilisées pour coupler notre séparation à un spectromètre de masse LTQ Velos Pro®. La comparaison des profils chromatographiques montre que l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) sont toutes deux appropriées pour détecter les différentes classes de lipides alors que l'APPI permet une meilleure sensibilité des lipides mineurs.

## **Vibronic coherence in photosynthetic complexes and how we may probe it**

Alexandra Olaya-Castro

*Department of Physics and Astronomy, University College London, United Kingdom*

The advent of optical two-dimensional electronic spectroscopy in the last decade has provided access to unprecedented observations of the sub-picosecond excited state dynamics in photosynthetic complexes isolated from photosynthetic organisms. By mapping out cross-correlations between excitation and emission events, several experimental groups have reported quantum beats lasting several hundred femtoseconds—a timescale much larger than the expected for optical dephasing in these noisy molecular systems. The origin of such beating pattern and the quantum superpositions it may be probing have however been an issue of worldwide scrutiny without a reaching full agreement yet. Notwithstanding, theoretical and experimental evidence is indicating that the interactions between collective electronic and vibrational motions and the associated quantum mechanical vibronic coherence could be at the heart of the observed long-lived quantum beats.

Part of the difficulty in reaching an agreement in the interpretation of this quantum beating lies both in the ensemble nature of the ultrafast experiments and in the congested nature of these spectra hindering unambiguous signatures of excited-state coherences. Hence complementary experimental efforts at the level of the single molecule may give further insights into the key question on excited state quantum coherence in photosynthetic complexes. In this talk I will discuss how frequency- and time-resolved photo-counting statistics of single photosynthetic complexes may offer unprecedented opportunities to unravel unambiguous signatures of vibronic quantum coherences in the excited state dynamics.

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

Daria R. Galimberti, Simone Pezzotti, Marie-Pierre Gaigeot

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  
dariatuth.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) or a combination of the two (SFG) of the investigated system. Calculating a molecular dipole or molecular polarisability tensor has a computational cost, which is computationally expensive especially in complex condensed matter systems such as liquids and interfaces. It is especially crucial when one is interested in the IR/Raman 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 of the system, and thus extract the IR/Raman/SFG spectrum only of chosen molecules within the whole system (typically the solute(s), or the only interfacial layer). 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<sup>1</sup> 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<sup>-1</sup> stretching region but also in the low-frequency THz d

---

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

## Profilage par HPLC-MS/MS des phospholipides et sphingolipides érythrocytaires

C. Chipeaux<sup>1</sup>, M. de Person<sup>1</sup>, S. Héron<sup>1</sup>, M. Franco<sup>2</sup>, C. Le Van Kim<sup>2</sup> et F. Moussa<sup>1</sup>

- 1) *Lip(Sys)2, LETIAM, Univ. Paris Sud, Université Paris-Saclay, IUT d'Orsay, Plateau de Moulon, F-91400 Orsay, France*
- 2) *Université Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, Inserm, INTS, Unité Biologie Intégrée du Globule rouge, Laboratoire d'Excellence GR-Ex, Paris, France*

Certaines études suggèrent que les anomalies rhéologiques du globule rouge (GR), observées dans plusieurs pathologies liées à des erreurs innées du métabolisme, sont liées à un contenu lipidique anormal [1]. Or, à notre connaissance, le profil lipidique du GR normal reste à ce jour méconnu [1].

Notre projet, inscrit dans une collaboration avec l'Institut National de Transfusion Sanguine (INTS), a pour but d'explorer le lipidome du GR. Dans un premier temps, nous avons développé une méthode de séparation dédiée à l'analyse des sphingolipides (SLs), candidats biomarqueurs, impliqués dans la maladie de Gaucher (MG) [2]. Appliquée à des GR provenant de patients atteints de la MG, cette méthode nous a permis de valider 2 biomarqueurs et de confirmer la corrélation entre les anomalies rhéologiques du GR et sa composition en SLs [2, 3].

Ici, nous rapportons les résultats obtenus lors des essais de généralisation de cette méthode à l'ensemble des SLs présents dans un GR et des phospholipides (PLs), constituants majoritaires de sa membrane. En tenant compte de la grande variabilité, de ces lipides, notamment en terme de polarité, nous avons étudié un large panel de phases stationnaires offrant des possibilités d'interactions soluté/phase stationnaire différentes, hydrophobe, échangeuse d'ion et HILIC, essentiellement.

Une étude systématique de la composition de la phase mobile incluant le pH, la force ionique, la nature et le pourcentage de solvant organique ainsi que les effets du débit et de la température a été effectuée et les performances ont été comparées en termes d'efficacité, de symétrie des pics et de temps d'analyse. Cette méthode sera utilisée pour la quantification simultanée des SLs et PLs présent dans le GR normal.

[1] M. Franco, E. Collec, P. Connes, E. van den Akker, T.B. de Villemeur, N. Belmatoug, M. von Lindern, N. Ameziane, O. Hermine, Y. Colin, C.L.V. Kim, C. Mignot, *Blood*. **2013**, 121, 546–555.

[2] C. Chipeaux, M. de Person, N. Burguet, T. Billette de Villemeur, C. Rose, N. Belmatoug, S. Héron, C. Le Van Kim, M. Franco, F. Moussa, *J. Chromatogr. A* **2017**, 1525, 116–125.

[3] M. Franco, N. Reihani, M. Marin, M.D. Person, T.B. de Villemeur, C. Rose, Y. Colin, F. Moussa, N. Belmatoug, C.L.V. Kim, *J. Hematol.* **2016**, 92, E561–E563.

## About the importance of quantum effects in Chemistry

Fabien Gatti

*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), UMR 8214, Université Paris-Sud-Université Paris-Saclay, Orsay, France*

Many molecular processes, ranging from fundamental to applied problems, are known today to be impacted by strong nuclear quantum mechanical effects, including phenomena like tunneling, zero point energy effects, or non-adiabatic transitions. Recent success in helping to understand experimental observations in fields like heterogeneous catalysis, photochemistry, reactive scattering, optical spectroscopy, or femto- and attosecond chemistry and spectroscopy underlines that nuclear quantum mechanical effects affect many areas of chemical and physical research. The correct theory to describe the corresponding dynamics is Molecular Quantum Dynamics [1,2]. In contrast to standard quantum chemistry calculations, where the nuclei are treated classically, molecular quantum dynamics can cover quantum mechanical effects in their motion. New strategies have been developed to extend the studies to systems of increasing size. In particular, we present here several applications of the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree method (MCTDH) [3,4,5] to the understanding and the control of molecular processes involving quantum effects. MCTDH can be seen as a time-dependent MCSCF approach for the nuclei where wavepackets are propagated on one or several potential energy surfaces. Several examples will be presented highlighting the presence and the exploitation of quantum effects in molecular processes. Special emphasis will be placed on the coherent control of reactivity by ultrashort laser pulses.

---

[1] Molecular Quantum Dynamics, From Theory to Applications, Ed. F. Gatti, Springer, (2014) Heidelberg.

[2] Quantum Physics, Applications to Chemistry, F. Gatti, B. Lasorne, H.-D. Meyer and A. Nauts, Lectures Notes in Chemistry, Springer, 2017.

[3] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum, *The multi-configurational time-dependent Hartree approach*. Chem. Phys. Lett. 165 (1990), 73.

[4] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth and H.-D. Meyer, *The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets*, Physics Reports 324 (2000),

[5] H.-D. Meyer, F. Gatti, and G. A. Worth, editors, *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications.*, Wiley-VCH,(2009),Weinheim.



## **New analytical strategies for the dereplication of natural substances**

David Touboul

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS UPR2301, Université Paris-Sud, Université Paris Saclay, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex*

Typical dereplication process of complex natural extracts requires several steps such as: organic solvent extraction, fractionation on silica column, LC-UV or LC-MS analysis and data analysis. For the most effective analytical strategies, development and validation include optimization of some analytical parameters such as resolution, detectability, sensitivity, simplicity, cost effectiveness, flexibility, and speed. Nevertheless, other aspects concerning operator safety and environmental impacts are usually not considered at the same level. Thus, an absurd situation emerged, due to the side effects of analytical methods developed to investigate complex mixture of natural compounds that generate a large amount of chemical waste and lead to strong negative environmental impacts. Somehow, the chemicals used for analysis are much more toxic than the analyzed species themselves. Taking into account current public concerns on environmental questions, analytical studies and the consequent use of toxic reagents and solvents have increased to such a level that it becomes untenable to continue without environmentally friendly methodologies.

The talk will be focused on two points. First, the development of an eco-friendly process based on the use of supercritical fluid (SF) for the dereplication of natural products will be presented. Even if SF is described for extraction and chromatography since several decades, these technologies have not been widely employed in academic labs and their advantages will be discussed. Second, big data generated from LC-MS/MS experiments require the development of dedicated software in fasten final dereplication step and natural product annotation. Therefore, HDiSpeC software developed at ICSN will be introduced.

## Radiolyse du TBP (tributyl phosphate) pur : identification des produits par simulation moléculaire

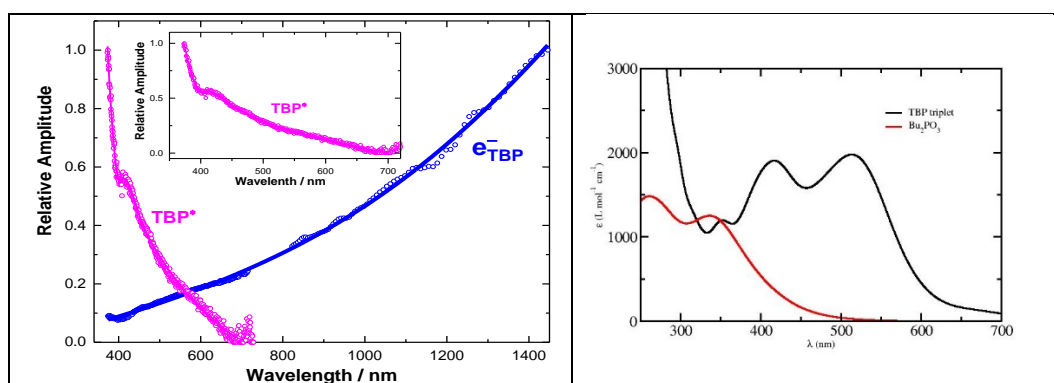
Pierre Archirel

LCP bât. 349 Université Paris Sud 91405 Orsay

Le TBP (tributyl phosphate) est un composant essentiel du procédé PUREX de retraitement des déchets nucléaires, à ce titre son comportement sous rayonnement ionisant est d'un grand intérêt. L'étude expérimentale a été faite au LCP avec un faisceau pulsé d'électrons énergétiques (7ps, 7 MeV) <sup>(1)</sup> et a révélé la présence d'une seule espèce absorbant dans le visible, en plus de l'électron solvaté (figure 1, à gauche). Nous avons calculé les spectres d'absorption de diverses espèces candidates, à l'aide de la méthode suivante : (i) échantillonnage Monte-Carlo des conformations moléculaires (ii) calculs DFT de l'énergie totale et (iii) simulation PCM du solvant <sup>(1)</sup>. Les résultats suggèrent les conclusions suivantes :

1. Le cation  $\text{TBP}^+$  est en principe observable dans le visible mais se déprotone rapidement. Les radicaux carbonés obtenus absorbent dans l'UV.
2. Le premier état excité singulet du TBP se déprotone aussi et fragmente en des produits qui absorbent dans l'UV, l'anion dibutyl phosphate  $\text{Bu}_2\text{PO}_4^-$  et le méthyl cyclopropane.
3. Le premier état excité triplet absorbe dans le visible (figure 1, à droite, spectre noir). Son spectre présente les deux bandes observées (à 420 et 510 nm). Cette espèce est métastable et peut fragmenter en deux radicaux : le dibutyl phosphite  $\text{Bu}_2\text{PO}_3$  et le butoxy  $\text{BuO}$ . Le dibutyl phosphite peut contribuer au spectre observé (figure 1, à droite, spectre rouge) et expliquer la bande observée à 350 nm.

Ainsi la radiolyse du TBP par les électrons énergétiques produit deux espèces absorbant dans le visible : le premier état triplet excité du TBP neutre et le radical dibutyl phosphite, mais aussi des produits de fragmentation variés absorbant dans l'UV.



[1] F. Wang, G. P. Horne, P. Archirel, P. Pernot, M. Mostafavi, en cours

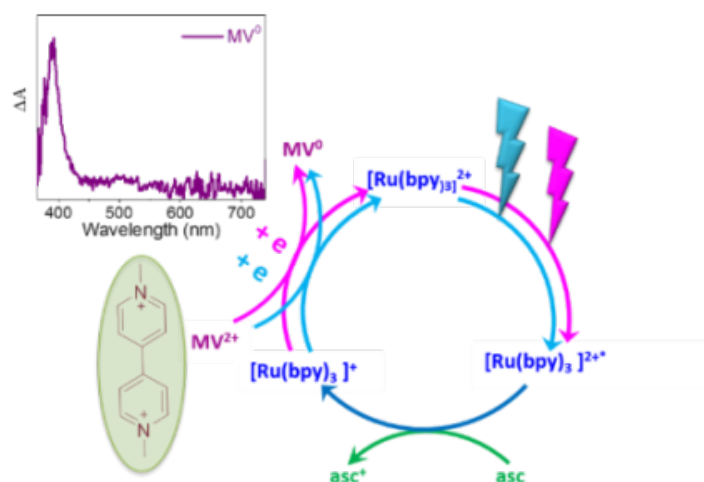
## Watching light induced accumulation of two charges on methylviologen using nanosecond pump-pump-probe set up

Thu-Trang Tran,<sup>1</sup> Minh-Huong Ha-Thi,<sup>1</sup> Thomas Pino,<sup>1</sup> Annamaria Quaranta,<sup>2</sup>  
Christophe Lefumeux,<sup>2</sup> Winfried Leibl<sup>2</sup> and Ally Aukauloo<sup>2,3</sup>

- 1) *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France*
- 2) *Institute for integrative Biology of the Cell (I2BC), CEA, CNRS, UMR 9198, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*
- 3) *Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), Université Paris Sud, CNRS, F-91405 Orsay Cedex, France*

The demand of replacing the fossil fuels by other renewable sources of energy such as the solar energy becomes an urgent issue. A promising strategy to is to convert and store solar energy in chemical bonding of molecules. In order to perform this strategy, these molecules must be able to accumulate several electrons and holes generated by sequential absorption of several photons to drive multi-electronic catalytic processes. To date, only few studies have been addressed to investigate the multiple charge photoaccumulation.<sup>1</sup>To understand these processes, a new pump-pump-probe setup has been developed at ISMO. This experiment is crucial to obtain insights into the elementary steps of charge accumulation.

Charge photoaccumulation was successful monitored on a multicomponent system composed of the prototypical molecular photosensitizer  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $\text{MV}^{2+}$  in the presence of ascorbate as reversible electron donor using our newly developed nanosecond pump-pump-probe experiment.<sup>2</sup> The sequential addition of two electrons on the methylviologen was tracked upon sequential excitation of the  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . It is the first time that two sequential charge accumulation is evidenced in a multicomponent system in the presence of a reversible electron donor and electron acceptor. This result opens the way to study the multielectron transfer in photocatalysts for solar fuel production.



[1] L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 840

[2] Thu-Trang Tran, Minh-Huong Ha-Thi, Thomas Pino, Annamaria Quaranta, Christophe Lefumeux, Winfried Leibl, and Ally Aukauloo. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1086–1091

# Résumés des Posters

## LISTE DES POSTERS

Samer Al Haddad	<b>ISMO</b>	<i>Microfluidic for fast bacterial detection</i>
Inèse Aloui	<b>LAMBE</b>	<i>Apport de la dissociation par transfert d'électron (ETD) pour l'étude par spectrométrie de masse en tandem de polymères synthétiques</i>
Teseer Bahry	<b>LCP</b>	<i>Radiolytic route for synthesizing conducting polymers in an organic solvent</i>
Claire Blondeel	<b>LCP</b>	<i>Production d'électrons solvatés par des nanodiamants sous irradiation UV</i>
Anastasiia Halushkina	<b>LAMBE</b>	<i>New biochip functionalizations for the SPR-MS coupling</i>
Guillaume Gallician	<b>LIDYL</b>	<i>Preliminary studies of isolated nanoparticles dynamics: tryptophane and NaCl</i>
Anouchka Gatin	<b>LCP</b>	<i>De la sensibilité de la centrine 2 humaine sous l'effet d'un stress oxydant : influence de la structure protéique</i>
Sung-Ho Lee	<b>LCM</b>	<i>Do quantum chemical calculations provide a clear description of dative versus covalent bond in main-group compounds ?</i>
Fanny Mousseau	<b>LCP</b>	<i>Elaboration d'un matériau dopé aux nanoparticules d'or pour la dosimétrie in vivo en radiothérapie</i>
Hélène Pasquier	<b>LCP</b>	<i>Hydrogen Bond Networks in Green Fluorescent Proteins</i>
Benjamin Poggi	<b>PPSM</b>	<i>Polymères mécanofluorochromes pour la détection de contraintes mécaniques</i>
Antoine Roblin	<b>LCP</b>	<i>Elucidation de la structure de molécules chirales par dichroïsme circulaire vibrationnel et modélisation moléculaire</i>
Carolina Villamil Franco	<b>LIDYL</b>	<i>Ultrafast Multi-excitonic Dynamics in Colloidal Perovskites Nanocrystals</i>

## Microfluidic for fast bacterial detection

Samer Al Haddad<sup>1,2,4</sup>, Gabriela Moran<sup>1</sup>, Antoine Pallandre<sup>3,4</sup>, Rachel Méallet-Renault<sup>1,4</sup>

- 1) *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ISMO - UMR8214 , Université Paris-Sud, Bâtiment 520 Campus d'Orsay - Rue André Rivière, Orsay, Paris Saclay, France*
- 2) *Department of physics and electronics, Lebanese university faculty of science, Jdeidet 1201, Lebanon*
- 3) *Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000, Université Paris-Sud, Bâtiment 349 - Campus d'Orsay 15, avenue Jean Perrin 91405 Orsay, FRANCE*
- 4) *Renatech*

Due to the adaptability of microbes, many bacteria are reported to come to be progressively drug resistant. Tracking bacteria, developing new drugs and fast diagnosis become mandatory. Miniaturization is reported for its advantageous in term of accuracy, short time analysis and low sample consumption [1]. Thus, microfluidics could lead to reliable devices by integrating chemistry, biology, and micro-nanoengineering.

Our project is based on monitoring bacterial growth into a microfluidic chip. Bacteria are driven onto modified surface to interact and replicate. During bacterial growth, the extracellular medium becomes more acidic. This pH modification is easily detected optically with an optical filter and a CCD camera. Thus bacterial growth can be real-time monitored by interacting with the adsorbed fluorescent pH sensitive nanoparticles that will be irradiated by a monochromatic light. The emission light is analyzed by the CCD sensor that collects the intensity variations. Indeed, the fluorescence intensity of nanoparticles decreases progressively during bacterial growth because of the pH change [2]. Moreover organic nanoparticles can be synthesized specifically for targeting specific bacteria in one of the four outlet channels (see figure 1).

The chip is composed of 2 microfluidic levels in addition to the chemically modified glass substrate. SU8 master on silicium has been carried out in clean room to obtain PDMS replica before assembling the full microfluidic chip. The two microfluidic levels have been stuck and aligned onto the glass bearing the sensitive area chemically modified squares (see figure 1). The ultimate fluidic layer is for pneumatic valves in order to boost up the bacterial growth. A general description of the microfluidic set-up will be described in the poster.

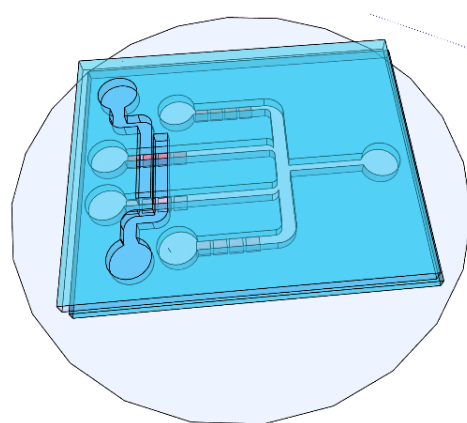


Figure1. Schema of the microfluidic chip

[1] Petra S. Dittrich, Andreas Manz, Nature Reviews, Drug Discovery, volume 5, 2006, 210- 218

[2] Y. Si ; C. Grazon; G. Clavier; J. Rieger ; J. Audibert; B. Sclavi; R. Méallet-Renault, Biosensors and Bioelectronics 2016, 320- 327

## **Apport de la dissociation par transfert d'électron (ETD) pour l'étude par spectrométrie de masse en tandem de polymères synthétiques**

Inès Aloui, Véronique Legros, William Buchmann

*Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, Univ Evry, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, F-91025, Evry, France*

Les informations obtenues par spectrométrie de masse à partir de polymères synthétiques peuvent être caractéristiques de chacune des chaînes macromoléculaires, individuellement présentes au sein d'un échantillon. Afin d'obtenir des informations structurales détaillées, la spectrométrie de masse en tandem, qui consiste à induire volontairement des réactions de décomposition en phase gazeuse à partir d'ions préalablement sélectionnés, est nécessaire. La dissociation induite par collision (CID) est la technique d'activation classique pour l'étude de polymères<sup>[1]</sup>. D'autres techniques d'activation ont été développées plus récemment, telles que la dissociation par capture d'électron<sup>[2]</sup> (ECD) et la dissociation par transfert d'électron (ETD)<sup>[2]</sup>. Dans ce travail, des spectres CID et ETD ont été enregistrés afin d'appréhender l'apport de l'ETD pour l'étude de des polymères synthétiques à partir de différents polymères modèles. La fragmentation obtenue dans les conditions CID dépend de l'adduit sélectionné et du polymère étudié. Elle se fait généralement par des mécanismes qui procèdent à distance de la charge et aboutissent à la fragmentation du squelette. Des ions fragments de différents états de charge et des ions issus de fragmentations successives peuvent être générés par CID. Les résultats obtenus par ETD sont liés à la nature du polymère et notamment à la présence d'une fonction chimique susceptible d'accueillir un électron. Dans le cas des polymères suivants: polyéthylène glycol hydroxystéarate, polycaprolactone triol et polyoxazoline, le groupement C=O va accueillir l'électron. Une charge présente au niveau de l'atome d'oxygène et un radical au niveau de l'atome de carbone induisent des mécanismes de fragmentation spécifiques qui donnent lieu à des ruptures de liaisons similaires ou différentes des liaisons rompues en CID.

---

[1] L. Sleno, D. A. Volmer, *Journal Of Mass Spectrometry* **2004**, 39, 1091-1112.

[2] G. Hart-Smith, *Analytica chimica acta* **2014**, 808, 44-55.

## Radiolytic route for synthesizing conducting polymers in an organic solvent

Teseer Bahry<sup>1</sup>, Zhenpeng Cui<sup>1</sup>, and S. Remita<sup>1,2</sup>

- 1) *Laboratoire de Chimie Physique, LCP, UMR 8000, CNRS, Université Paris-Sud 11, Bât. 349, Campus d'Orsay, 15 Avenue Jean Perrin, Orsay Cedex 91405, France* Laboratoire
- 2) *Département Chimie Vivant Santé, Conservatoire National des Arts et Métiers, CNAM, 292 rue Saint-Martin, Paris Cedex 75141, France*

Conducting polymers (CPs) have gained vast attraction due to their unique optical and electrical properties [1]. Thanks to these prominent and extraordinary properties, CPs have been used in several fields and integrated in many applications [2]. Tremendous efforts have been made to develop and upgrade the synthesis methodologies of CPs [3]. Apart from traditional methods of polymers synthesis, ionizing radiation induced polymerization by  $\gamma$ -rays without using oxidizing agents appears to be alternative and easy way to produce conducting polymers. Indeed, our group has developed a new methodology based on radiation chemistry to polymerize some of those conducting polymers (CPs) in aqueous solutions [4], [5]. Recently, we extended this methodology to the synthesis CPs in organic solvent, in particular, dichloromethane which is a good solvent for many organic compounds and its radiolysis is relatively well-known and leads to in situ production of oxidizing radicals which should enable first the oxidation of dissolved organic monomers and second their polymerization into conjugated polymers [6]. In this context, we succeed in the oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomers dissolved in dichloromethane by means of gamma-radiolysis [7]. The spectroscopic analysis and microscopic observations manifest that the radiosynthesized PEDOT polymers in dichloromethane are characterized by very interesting optical and electrical properties (Fig.1)

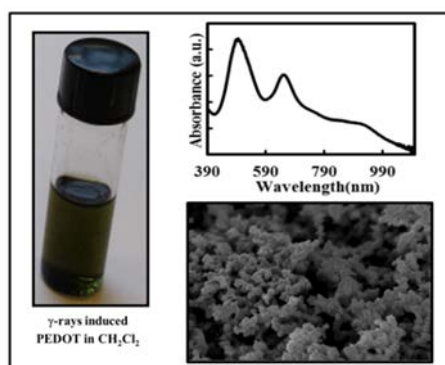


Figure 1: Radiation-induced polymerization of EDOT in dichloromethane

- 
- [1] A. J. Heeger, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105 (36), 8476-8491.
  - [2] R. Balint, et al., *Acta Biomater.* **2014**, 10(6): p. 2341-53.
  - [3] X. T. Zhang, et al., *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 1158-1165.
  - [4] Y. Lattach, et al., *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, 82, 44-53.
  - [5] Z. P. Cui, et al., *Langmuir.* **2014**, 30, 14086-14094.
  - [6] S. S. Emmi, et al., *Radiat Phys Chem.* **1989**, 33 (1), 29-37.
  - [7] T. Bahry et al., *New J. Chem.* **2018**, 42, 8704 – 8716.



## Production d'électrons solvatés par des nanodiamants sous irradiation UV

Claire BLONDEEL<sup>1</sup>, Hugues Girard<sup>2</sup>, Jean-Charles Arnault<sup>2</sup>, Emilie Brun<sup>1</sup>, Cécile Sicard<sup>1</sup>

1) *Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud CNRS UMR 8000, Bâtiment 350, 15, Avenue Jean PERRIN, 91450 Orsay Cedex*

2) *CEA, LIST, Diamond Sensors Laboratory, 91191 Gif sur Yvette*

Les propriétés du diamant massif sont aujourd'hui bien connues. Il a été montré par exemple que l'émission d'électrons par le diamant sous illumination UV dépend de sa chimie de surface [1]. Cette propriété ouvre la voie à des applications en photocatalyse. Pour augmenter le rapport surface/volume, et exalter les propriétés de surface, il est intéressant de considérer les nanodiamants (NDs). Nous avons ici cherché à mettre en évidence et quantifier la production d'électrons par des NDs de 5 nm illuminés aux UV pour deux chimies de surface. Nous avons utilisé le nitrate comme capteur d'électron. Les nitrites produits ont été dosés par la méthode de Griess. Le protocole de ce dosage n'étant pas universel, nous avons fait varier de manière systématique les paramètres qui l'influençaient pour aboutir à une méthode reproductible, automatisée et optimisée. Comme observé avec des photons de plus hautes énergies, [2] nous avons pu constater la grande importance de la chimie de surface. Les NDs hydrogénés surproduisent des électrons par rapport à la photolyse de l'eau alors que les NDs oxydés n'ont aucune influence. Ces résultats sont donc prometteurs pour des applications en catalyse au vu du pouvoir réducteur de ces électrons.

---

[1] Zhu, D., Zhang, L., Ruther, R. E., & Hamers, R. J. (2013). Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction. *Nature Materials*, 12(9), 836–41. <http://doi.org/10.1038/nmat3696>

[2] M. Kurzyp, H.A Girard, Y. Cheref, E. Brun, C.Sicard-Roselli, S. Saada, J.C Arnault : Hydroxyl radical production induced by plasma hydrogenated nanodiamants under X-ray irradiation, *Chem. Commun*, 53, 1237-1240, 2017

## New biochip functionalizations for the SPR-MS coupling

Anastasiia Halushkina<sup>1</sup>, William Buchmann<sup>1</sup>, Diane Lebeau<sup>1,2</sup>, Nathalie Jarroux<sup>1</sup>,

Florence Gonnet<sup>1</sup>, and Regis Daniel<sup>1</sup>

- 1) *Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE - UMR 8587) - Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives : DEN/DPC, Université d'Evry-Val-d'Essonne, Université Paris-Saclay, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8587, 91025 EVRY CEDEX, France*
- 2) *CEA Saclay (CEA) - Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 91191, GIF-SUR-YVETTE CEDEX, France*

The coupling of Surface Plasmon Resonance Imaging (SPRi) with Mass Spectrometry (MS) offers very promising multidimensional analysis. This system takes advantage of the two well-established techniques: SPR that allows the analysis of biomolecular interactions through the determination of kinetic and thermodynamic constants, whereas MS can characterize biological structures from mass measurements and fragmentation experiments. The ability of the SPR biosensor to do affinity-based enrichment of specific ligands from the biosensor surface followed by the structural identification of the ligands by MS offers new opportunities in proteomics, bio-diagnostic, with the identification of biomarkers and protein variants related to diseases. The recent introduction of SPR in array format compatible with MS detection offers the advantage of a multiplexed SPR-MS analysis [1]. This was enabled owing to the conception of biochips interfaced with the two analyzers (SPRi and MS), but the development of this coupling is limited due to the lack of MS sensitivity. This sensitivity depends on the chemical functionalization of the biochip surface and on the nature of the receptors, their grafting on the functionalized surface. In this work, we will present on one hand, new biochip functionalizations for the SPR-MS coupling, and on the other hand, the effects on detection sensitivity of new grafted receptors: aptamers used as an alternative to common antibodies.

---

[1] J. Musso, W. Buchmann, F. Gonnet, N. Jarroux, S. Bellon, C. Frydman et al. *Biomarkers Anal Bioanal Chem.*, **2015**, *407*(5).

## Preliminary studies of isolated nanoparticles dynamics: tryptophane and NaCl

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

- 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.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

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.<sup>3</sup> 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.; Halpap, I.; Gottwald, J.; Rühl, E., Photoelectron angular distribution from free SiO<sub>2</sub> 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.

## De la sensibilité de la centrine 2 humaine sous l'effet d'un stress oxydant : influence de la structure protéique

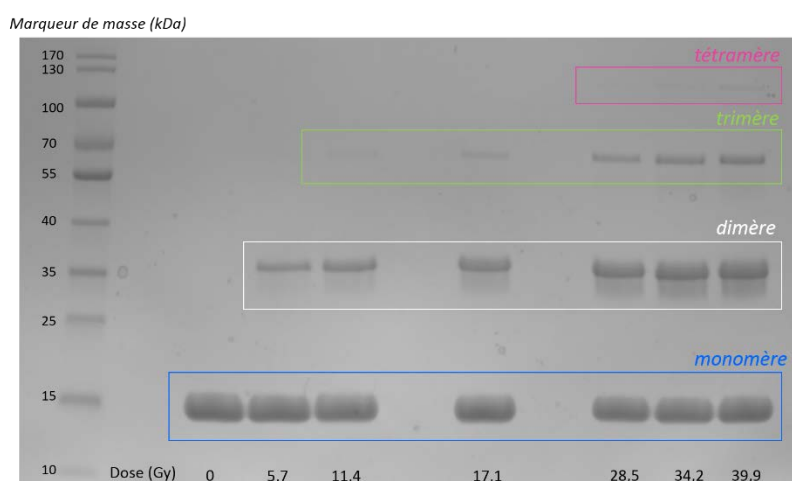
Anouchka Gatin, Emilie Brun, Guillaume Van Der Rest et Cécile Sicard-Roselli

Laboratoire de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

La centrine 2 humaine, calciprotéine de 172 acides aminés impliquée dans les processus de duplication des chromosomes<sup>1</sup> et de réplication de l'ADN, est connue pour sa particularité à s'oligomériser sous l'action de radicaux oxydants, présents à des concentrations de l'ordre du micromolaire. Il a précédemment été montré que l'oligomérisation résulte de la formation d'une liaison covalente entre les tyrosines terminales de chaque monomère<sup>2</sup>. Mais la centrine 2 humaine possède un rendement de dimérisation plus élevé que la tyrosine seule<sup>3</sup>: le critère d'accessibilité ne fait donc pas foi et d'autres facteurs doivent être considérés pour expliquer ces observations.

C'est dans ce contexte que nous avons choisi de nous pencher sur l'effet de structure via l'étude de fragments de la centrine 2 humaine de tailles croissantes : la tyrosine (acide aminé 172), P12 un peptide constitué des douze derniers acides aminés (acides aminés 161-172), la partie C-terminale (acides aminés 94 à 172) ainsi que la protéine  $\Delta 25$  (acides aminés 26 à 172).

Afin de mimer le phénomène de stress oxydant, les différents fragments ont été irradiés en  $\gamma$  de manière à produire des quantités connues de radicaux  $\text{OH}^\circ$  via la radiolyse de l'eau. Les analyses ont été réalisées par gels SDS (Figure 1), chromatographie liquide haute performance (HPLC) et spectrométrie de masse (SM). Dans cette étude seront présentés les rendements de dimérisation des diverses entités considérées ainsi que l'identification des produits d'oxydation pour P12.



Gel SDS de centrine  $\Delta 25$  sous l'action de radicaux  $\text{N}_3^\circ$

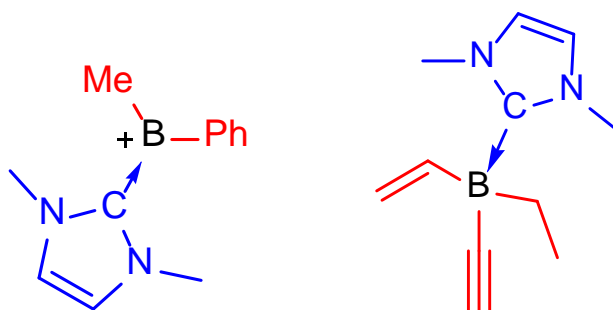
- [1] J.L. Salisbury et al. *Current Biology*, **2002**, 12, 1287-1292  
[2] Y. Blouquit et al. *Free Radical Biology & Medicine*, **2007**, 43, 216-228  
[3] A. Et Taouil et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 24493-24498

## Do quantum chemical calculations provide a clear description of dative versus covalent bond in main-group compounds ?

Sung-Ho Lee, Aurélien Grenier, Gilles Frison

LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France

Traditionally, bonds are described in non-metallic molecular species as (polar) covalent bonds, i.e. chemical bonds in which one electron is given equally from the two atoms participating in the bond. On the other hand, bonds in which both electrons come from the more strongly electron donating participant have been called dative bonds and are represented with an “arrow” [1]. The concept of dative bonds have been traditionally reserved for transition metal complexes but gradually more and more main group elements have been presented in literature with dative bonds, which recently sparked a debate on its validity [2,3]. In order to question this distinction, a range of 3- and 4-coordinate boron compounds have been studied using DFT methods, Bader’s QTAIM, and ELF calculations to investigate the parameters that may be used to describe the bonding situation between a boron center and a carbon ligand. The ligands studied were of L-type (range of NHCs, examples in blue in Figure 1) and X-type (different aryl and alkyl groups, examples shown in red), which classically induce dative and covalent bonds, respectively, in the Green formalism. Among the computed criteria, some of them have been identified to provide clear descriptions of the nature of the bonds.



Examples of a 3-coordinate (left) and 4-coordinate (right) boron compounds

---

[1] A. Haaland *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 992–1007.

[2] D. Himmel; I. Krossing; A. Schnepf *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.

[3] G. Frenking *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.

## Elaboration d'un matériau dopé aux nanoparticules d'or pour la dosimétrie *in vivo* en radiothérapie

Fanny Mousseau, Emilie Brun, Cécile Sicard-Roselli

Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS 8000, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex, France

En France, la radiothérapie est utilisée dans plus de la moitié des traitements de cancers. Cette technique consiste à soumettre le patient à un rayonnement qui cède de son énergie aux tissus biologiques lorsqu'il les traverse. Un des paramètres clés permettant de détruire les cellules cancéreuses en épargnant les cellules saines est la dose reçue, c'est à dire la quantité d'énergie absorbée par le corps. C'est pourquoi la législation française impose qu'une dosimétrie *in vivo* (DIV) soit réalisée systématiquement. Cependant, aucun dosimètre ne permet d'effectuer une DIV satisfaisante sur les équipements de dernière génération.

Dans cette optique, nous développons un dosimètre aqueux dont le principe actif est un colorant azoïque. Ce composé est choisi car irradié, il se décolore suite à la destruction de sa structure chimique par les espèces radicalaires issues de la radiolyse de l'eau.

Dans un premier temps, nous sélectionnons 3 composés azoïques et les soumettons à un rayonnement gamma. Leur rendement apparent de disparition en fonction de la dose est quantifié par spectrométrie UV-visible pour différentes concentrations en colorant et différents types de radicaux générés lors de la radiolyse de l'eau (radicaux oxydants ou réducteurs). Nos résultats montrent que le colorant « Procion Rouge » irradié sous atmosphère oxydante permet une détermination précise de la dose sur une large gamme (entre 5 et 500 Gy).

Dans un second temps, des nanoparticules d'or (diamètre : 6, 12, 36 et 53 nm) sont ajoutées au dosimètre afin d'améliorer sa sensibilité<sup>1,2</sup>. Nous observons que la radiosensibilisation des colorants par les particules dépend du composé azoïque mais également de la taille et de la concentration des nanomatériaux.

Mots clés : rayons gamma, dosimétrie, radiolyse, nanoparticule d'or, colorant azoïque

---

[1] C. Sicard-Roselli; E. Brun; F. Currell *et al.*; *Small*, **2014**, *10*, 3338-3346.

[2] M. Gilles; E. Brun; C. Sicard-Roselli; *J. of Colloid and Interface Science*, **2018**, *525*, 31–38

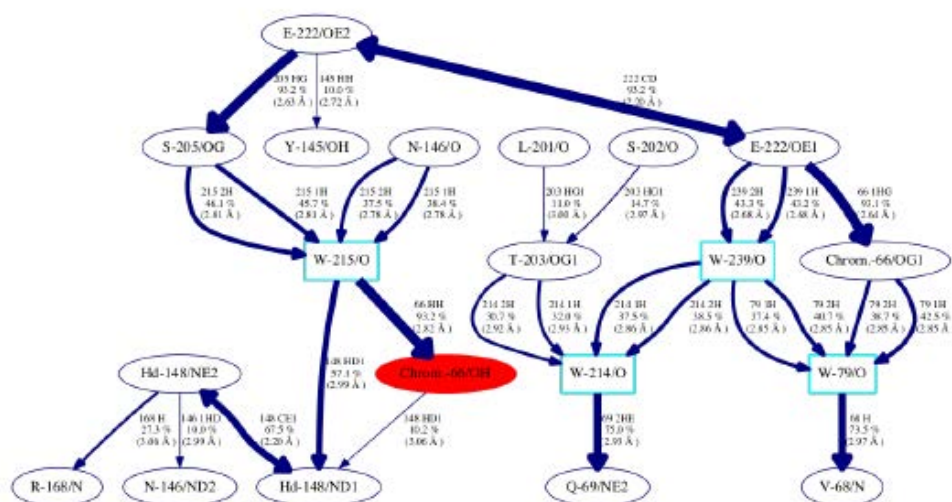
## Hydrogen Bond Networks in Green Fluorescent Proteins

Damien Clavel<sup>1</sup>, Arsène Bilheran<sup>1</sup>, Antoine Royant<sup>2</sup>, Jacqueline Ridard<sup>1</sup>, Bernard Levy<sup>1</sup>, Hélène Pasquier<sup>1</sup>

- 1) *Laboratoire de Chimie-Physique, Bât 349, Univ Paris-Sud, UMR 8000, Université Paris Saclay, F-91405 Orsay, France*
- 2) *Institut de Biologie Structurale, UMR 5075, 71 avenue des Martyrs, CS 10090, 38044 Grenoble Cedex 9*

Hydrogen bonds play a major role in the formation and stabilization of the structure as well as in the function of biological systems[1]. Their intermediate energy between van der Waals interactions and covalent bonds allows them to form and break quickly at room temperature, giving biological systems the conformational dynamics necessary for their function. In addition, when H-Bonds form a network, they can support a proton translocation that plays an essential role in the reactivity and function of many biological systems. Research into hydrogen bond networks and the study of their dynamics within proteins is a challenge for deciphering the function and reactivity of biomolecules.

This work presents an algorithm that routinely searches for H-bond networks through MD simulations. It has been applied to the study of H-bond networks in the Green Fluorescent Protein, home of an ESPT (excited state proton transfer) [2]. The results show the existence of alternative networks to those previously reported in the literature[3,4]. The existence of these networks will be discussed on the basis of the internal dynamics of the protein and the stability of hydrogen bonds or even H-Bond networks connecting key atoms.



[1] C.N. Pace, H. Fu, K. Fryar, J. Landua, S. R. Trevino, D. Schell, R. L. Thurkill, S. Imura, J. M. Scholtz, Gajiwala, K., et al. *Protein Science* **2014**, *23*(5), 652.

[2] F. Merola, B. Levy, I. Demachy, H. Pasquier "Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology" Vol I Fundamentals and Molecular Design. Springer Series on Fluorescence **2010**.

[3] R. Simkovitch, A. Huppert, D. Huppert, S.J. Remington and Y. Miller *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 11921

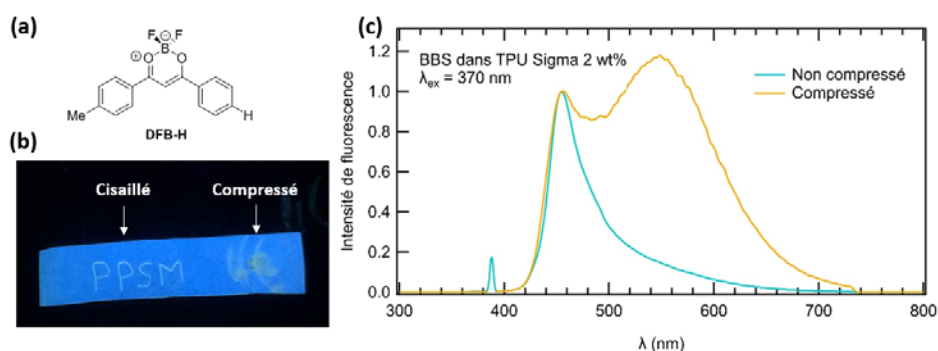
[4] A. Shinobu, and N. Agmon, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 3464

## Polymères mécanofluorochromes pour la détection de contraintes mécaniques

Benjamin Poggi

- 1) PPSM, UMR 8531, ENS Paris-Saclay, 61 avenue du Président Wilson, 94230 Cachan, France
- 2) LMS, UMR 7649, Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau, France

Un composé solide est qualifié de mécanofluorochrome lorsque ses propriétés de fluorescence sont modifiées en réponse à une force mécanique externe [1]. De tels composés ont déjà été incorporés dans des matrices polymères et confèrent au matériau composite résultant un comportement mécanofluorochrome [2]. La possibilité de suivre ce changement de fluorescence par mesures spectroscopiques non invasives en fait donc de bons candidats pour des sondes de contraintes mécaniques [3]. Un complexe de bore dicétone, le DFB-H, est connu pour son mécanofluorochromisme caractérisé par une transition d'une forme cristalline qui fluoresce bleu à une forme amorphe jaune fluorescente après cisaillement. Cependant, seulement des études qualitatives ont été menées sur des cristaux de DFB-H. Ce poster présente un montage spécialement conçu qui permet d'appliquer un cisaillement avec un piston sur le DFB-H en poudre irradié à 365 nm tout en enregistrant des images ainsi que la force et le couple. Puis, la procédure développée pour traiter ces données et quantifier le cisaillement seuil nécessaire pour observer le mécanofluorochromisme du DFB-H est décrite. Ensuite, le DFB-H a été incorporé par dispersion physique dans des matrices de polyuréthane thermoplastique et de polyéthylène à basse densité linéaire (LLDPE) pour tester sa réponse à différents types de forces mécaniques.



**Figure 1.** (a) Structure du DFB-H, (b) image d'un polymère de LLDPE dopé par du DFB-H (2 wt%) qui a été soumis à un cisaillement et une compression ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) et (c) spectres d'émission normalisés (457 nm) correspondants.

- 
- [1] Y. Sagara; S. Yamane; M. Mitani; C. Weder; and T. Kato, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073-1095.
  - [2] C. Calvino; L. Neumann; C. Weder; S. Schrettl, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 640-652.
  - [3] D. R.T. Robert; S. J. Holder, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8256-8268.



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

Antoine Roblin<sup>a,b</sup>, Carine Clavaguéra<sup>a</sup>, Katia Le Barbu-Debus<sup>b</sup>, Anne Zehnacker<sup>b</sup>

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

b) *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.

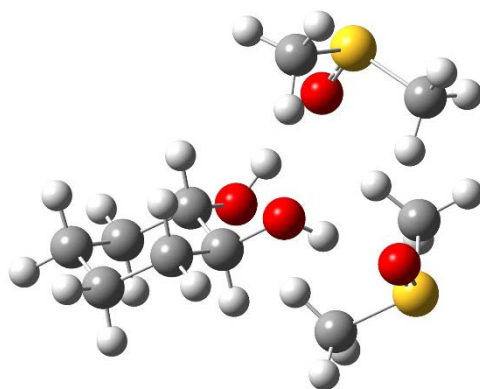


Figure 1 : Molécule de trans-1,2-cyclohexanediol (S, S) complexée à 2 molécules de DMSO

## Ultrafast Multi-excitonic Dynamics in Colloidal Perovskites Nanocrystals

Carolina Villamil Franco, Christian Cornaggia, Thomas Gustavsson, Elsa Cassette

LIDYL, UMR 9222 CEA-CNRS-Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette

Despite silicon solar cells are dominating the solar cell market, several non-conventional energy conversion strategies are continuously proposed to overcome the Shockley-Queisser (SQ) limit (maximum power conversion efficiency (PCE) = 33.7 %). [1]

One strategy to overcome SQ limit is the multiple exciton generation (MEG) process, which involves the conversion of a single high energy photon into multiple bounded electron-hole pairs (excitons) and so the overall cell current is increased. The PCE is estimated to over 44% in MEG based devices where the excess energy is not lost through heat in the lattice (carrier cooling). MEG process was only observed in confined systems as nanostructures with a reduced efficiency and always indirectly, i.e., through the observation of the resulting Auger recombination occurring at much longer time scale (100s of ps). The understanding of the underlying factors that govern MEG efficiency and its implications for third generation photovoltaics so far remain unclear. [2]

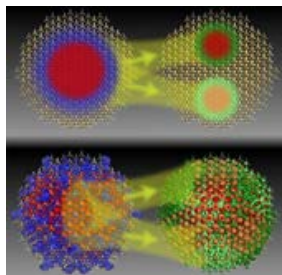


Illustration of multiple-exciton generation (MEG). The left side shows an electron promoted to a high energy state (blue) plus the "hole" vacated by the electron (red). The right side shows the original exciton (now dark green/red) and a new exciton (light green/orange) after MEG.

Advanced time-resolved spectroscopic techniques with high temporal resolution should play an important role in the mechanism elucidation of ultrafast processes in real time, before the system has time to relax. Accordingly, the aim of this project is to study ultrafast excitonic dynamics in hybrid perovskites nanostructures with different compositions, sizes and morphologies as colloidal quantum dots (0D) and nanoplatelets (2D). We use a combination of transient absorption spectroscopy with high sensitivity and temporal resolution (< 100 fs, with a time range up to few ns) [3], two-dimensional electronic spectroscopy with a resolution of about 10 fs [4] and fluorescence up-conversion technique.[5]

- 
- [1] Ponceca, C. S.; Chábera, P.; Uhlig, J.; Persson, P.; Sundström, V. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (16), 10940
  - [2] Shabaev, A.; Hellberg, C. S.; Efros, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (6), 1242–1251.
  - [3] Kambhampati, P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (1), 1–13.
  - [4] Cassette, E.; Dean, J. C.; Scholes, G. D. *Small* **2016**, 12 (16), 2234–2244.
  - [5] Makarov, N. S.; Guo, S.; Isaienko, O.; Robel, I.; Klimov, V. I. *Nano Lett.* **2016**, 16 (4), 2349–2362.