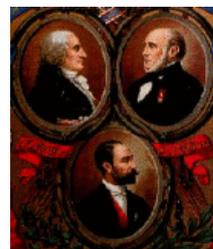




Ecole doctorale Louis Pasteur



# XV<sup>èmes</sup> Journées de L'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

26 et 27 mai 2014, Besançon

UFR SCIENCES ET TECHNIQUES, BESANÇON

## PROGRAMME DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE





## XV<sup>èmes</sup> Journées de L'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur



Université de Franche-Comté  
Université de Bourgogne



### PROGRAMME

#### Lundi 26 mai

- 9 H 30 Accueil des participants dans l'Amphithéâtre A (avec café)  
(UFR ST, Bâtiment de Métrologie, Route de Gray)
- 10 H 00 Ouverture des Journées
- 10 H 15 **Conférence de Semen YESYLEVSKYY** (National Academy of Science of Ukraine)  
"Molecular modeling of curved membranes: challenges and perspectives"
- 11 H 15 **Conférence de Guillaume CARLIER** (Université Paris Dauphine)  
"Equilibres de Nash, de Cournot-Nash et transport optimal"
- 12 H 15 Repas  
13 H 30 Moment café à l'Aqua
- 14 H 30 **Conférence de Laurent DOUCE** (Université de Strasbourg)  
"Les Cristaux Liquides (L'état Mésoforme)"
- 15 H 30 **Conférence de Christophe Delaunay** (Université de Franche-Comté)  
"Aspects théoriques et explicites de l'arithmétique et application à la cryptographie"
- 16 H 30 Posters
- 17H30 - 19H30 - Buffet offert à tous les participants à l'Aqua, Bâtiment de Métrologie



#### Mardi 27 mai

A partir de 8h30, Journée consacrée aux communications orales et aux affiches des doctorants de L'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, Amphithéâtres Croisot (Chimie), Jacquemain (Physique) et Duffieux (Mathématiques), UFR ST, Bâtiment de Propédeutique, Route de Gray.

La liste complète des **posters présentés en chimie et en physique** vous est fournie dans le présent programme. Les sessions posters étant communes, vous avez donc la possibilité d'assister aux présentations de posters en physique.

# Prix Communications Société Chimique de France

remis grâce au soutien de :



**l'UIC Bourgogne/Franche-Comté**



**que nous remercions très sincèrement.**

# Résumé des conférences plénières

26 mai 2014



*Bâtiment de Métrologie, Amphithéâtre A  
UFR Sciences et Techniques, BESANÇON*



# **Molecular modeling of curved membranes: challenges and perspectives**

**Dr. Semen YESYLEVSKYY**

Leading researcher, department of physics of biological systems, Institute  
of physics of the National Academy of Science of Ukraine  
03028, Prosp. Nauky 46, Kiev, Ukraine

[yesint4@gmail.com](mailto:yesint4@gmail.com)

Phone: +38 099 489 85 56 (mobile) / +38 044 410 83 26 (home)

The membranes of the living cells are asymmetric and usually highly curved. They form a variety of shapes ranging from simple wave-like undulations to toroidal pores and complex meander-like structures. Although molecular dynamics simulations of highly curved membranes become increasingly popular in recent years, there is no simple and general method of computing the shape, topology and curvature of the membrane, which is bent arbitrarily in three dimensions. In this talk the problems of analyzing the simulations of curved membranes are summarized. Existing approaches to finding the local membrane normals and curvatures are described. Two innovative techniques of computing the membrane curvatures are discussed and illustrated by practical examples of the coarse-grained simulations of mixed biological membranes.

# Equilibres de Nash, de Cournot-Nash et transport optimal

**Professor Guillaume CARLIER**

CEREMADE

Office C 610

Université Paris Dauphine,

Place du Maréchal de Lattre de Tassigny, 75775 Paris Cedex 16, France

[carlier@ceremade.dauphine.fr](mailto:carlier@ceremade.dauphine.fr)

Phone: +33 (0)1 44 05 46 77 / Fax: +33 (0)1 44 05 45 99

La notion d'équilibre de Nash pour un jeu à  $N$  joueurs joue un rôle essentiel dans l'analyse des situations stratégiques avec de nombreuses applications en économie, en biologie et aussi en informatique théorique. Dans cet exposé, nous nous intéresserons au cas où le nombre de joueurs est tellement grand qu'il est raisonnable de se placer dans un cadre avec un continuum d'agents. Nous verrons comment effectuer le passage à la limite puis comment analyser les équilibres dans ce cadre continu (équilibres de Cournot-Nash) grâce à la théorie du transport optimal dont nous donnerons un bref aperçu. Cet exposé sera tiré de travaux communs avec Adrien Blanchet mais évoquera aussi la théorie récente des jeux de champ moyen de Lasry et Lions.

# Les Cristaux Liquides (L'état Mésomorphe)

**Laurent DOUCE**

UdS / IPCMS

Département des Matériaux Organiques  
23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2  
Tel: 33 (0)388 107 107 / Fax: 33 (0)388 107 246

[Laurent.Douce@ipcms.u-strasbg.fr](mailto:Laurent.Douce@ipcms.u-strasbg.fr)

<http://www-ipcms.u-strasbg.fr/spip.php?article60>  
<http://www-ipcms.u-strasbg.fr/ionicliquidcrystals/index.htm>

Durant ce séminaire, nous verrons comment les cristaux liquides ont été découverts, leurs propriétés, les différentes architectures d'auto-organisations reliées à la morphologie des molécules ainsi que quelques applications. Pour finir, des matériaux ioniques mésomorphes seront présentés. Ordre et Mobilité sont les deux propriétés mises en jeu dans de nombreux systèmes naturels fonctionnels sophistiqués ou dits « intelligents ». Citons à titre d'exemple, les membranes cellulaires capables de s'adapter, de communiquer (échange d'informations) et d'interagir sélectivement avec leur environnement. Toutefois à partir de molécules simples contenant deux parties antagonistes (hydrophile/hydrophobe, polaire/apolaire, rigide/flexible), les chimistes sont capables d'élaborer des produits de grande consommation, allant des détergents aux afficheurs à écran plat en passant par des matériaux aux propriétés originales (muscles artificiels...). Le lien qui unit ces quelques exemples est la possibilité pour les molécules de s'ordonner à l'échelle macroscopique de manière hiérarchique dans des architectures contrôlées tout en gardant une certaine mobilité. L'auto-organisation de ses molécules/objets fait émerger des propriétés supplémentaires que les objets seuls n'ont pas.

De telles propriétés se rencontrent uniquement dans l'état de la matière mésomorphe ou cristal liquide.

# Aspects théoriques et explicites de l'arithmétique et application à la cryptographie

**Christophe DELAUNAY**

LMB, Université de Franche-Comté  
16 Route de Gray 25030 Besançon CEDEX

[christophe.delaunay@univ-fcomte.fr](mailto:christophe.delaunay@univ-fcomte.fr)

La théorie des nombres est un domaine des mathématiques pures dans lequel la dimension expérimentale et explicite peuvent jouer un rôle important. Il s'agit par exemple de se faire une intuition, de vérifier numériquement des conjectures ou même de terminer des démonstrations de certains résultats. Pour cela, de nombreux algorithmes et procédés sont élaborés pour calculer des objets arithmétiques plus ou moins abstraits.

Une application de cet aspect des choses est que la théorie des nombres fournit des outils théoriques et calculatoires pour la mise en place de protocoles cryptographiques extrêmement utilisés à l'heure actuelle.

Le but de cet exposé est de décrire l'importance que prennent, dans certains cas, les calculs en arithmétique. Il s'agira également d'expliquer le problème du logarithme discret, à la base de nombreux cryptosystèmes à clés publiques, et de montrer des outils qui permettent de construire explicitement et rapidement un tel système cryptographique.

**COMMUNICATIONS ORALES  
DE CHIMIE**

**27 mai 2014**

*Bâtiment Propédeutique, Amphithéâtre Croisot*

# PROGRAMME DES COMMUNICATIONS ORALES

Journée des doctorants de Chimie – 27 mai

*Bâtiment Propédeutique, Amphithéâtre Croisot*

*Chaque communicant dispose de 15 minutes, discussion comprise.*

**8h15 : Accueil des participants**

**8h45-9h00 : Mot du Président de la SCF section Bourgogne/Franche-Comté**

**9h00 – 10h00 : Communications orales, session 1**

*Président de session : Pr. Claude GROS*

**CO1. Camille NALET**

Effet retard du gluconate de sodium sur l'hydratation du silicate tricalcique :  
Interaction entre les molécules et les silicates de calcium hydrates

**CO2. Charline MEUDRE**

Influence de la gélatine sur l'électrodéposition des alliages cuivre-étain en milieu acide et sulfate

**CO3. Florian E. JURIN**

Formation d'un film multicouche conducteur PDDA/PEDOT:PSS

**CO4. Jaroslava LAVKOVÁ**

Active role of carbon and oxygen during the formation of porous cerium oxide layer used as catalyst in fuel cell

**10h00 – 11h00 : Pause / Session Poster 1**

**11h00 – 12h00 : Communications orales, session 2**

*Président de session : Pr. Michael KNORR*

**CO5. Ali HOUMED ADABO**

Elaboration et greffage de nanoparticules d'or fonctionnalisées pour une meilleure sensibilité des biocapteurs à détection multiple

**CO6. Clément MICHELIN**

Synthèse de composés pour l'imagerie médicale par optique non-linéaire

**CO7. Gautier LAURENT**

Elaboration de nanoparticules d'or combinant effet radiosensibilisant et imagerie médicale (IRM, TEMP/CT, TEP/IRM) pour la radiothérapie guidée par imagerie

**CO8. Damien LHENRY**

Nouvelles sondes bodipy-macrocycle pour l'imagerie bimodale TEMP-TEP/ imagerie optique

**CO9. Yann BERNHARD**

Synthèse et étude de subphthalocyanines pour l'imagerie optique

**12h15 : Déjeuner**

**14h00 – 15h30 : Communications orales, session 3**  
**Président de session : Pr. Jean-Claude CHAMBRON**

**CO10. Ali MHANNA**

Synthèse et formulation de vernis photopolymérisables pour dépôt de point braille

**CO11. Benoît BERTRAND**

Complexes organométalliques d'or : synthèse et évaluation des propriétés anticancéreuses d'agents bimétalliques

**CO12. Emilie BAROU**

Détection électrochimique de molécules volatiles à partir de protéines de liaison aux odorants

**CO13. Hervé FEUCHTER**

Synthèse de matériaux métallo-organiques poreux basés sur des triazamacrocycles pour la capture sélective du CO<sub>2</sub>

**CO14. Julie BERNARD**

Phosphonium-boronate amino acids for <sup>18</sup>F-labelling

**CO15. Rima KASSIM**

Etude théorique de la réaction d'oxydation des complexes zinc-thiolates d'intérêts biologiques par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**15h30 – 16h45 : Pause / Session Poster 2**

**16h45 : Délibération du jury**

**17h15 : Remise des prix des communications orales et par affiches**



# EFFET RETARD DU GLUCONATE DE SODIUM SUR L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE :

## INTERACTION ENTRE LES MOLECULES ET LES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES

Camille Nalet

ICB, UMR 6303 - Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex

[camille.nalet@u-bourgogne.fr](mailto:camille.nalet@u-bourgogne.fr)

Le gluconate de sodium (Figure 1) est un sel de l'acide gluconique obtenu par oxydation du glucose présent dans la nature. Le gluconate est utilisé de manière à retarder le temps de prise du ciment. Dans la littérature [1, 2], ce retard de l'hydratation induit par la présence du gluconate a souvent été attribué à un empoisonnement des germes de silicates de calcium hydratés (CSH) qui résultent de la réaction entre les phases principales du ciment Portland, c'est-à-dire les phases silicates et l'eau. Cependant, l'interaction entre le gluconate et les CSH n'a pas été pas clairement montrée.

Les CSH possèdent une structure en feuillets, avec une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de tétraèdre de silicates. La structure des CSH évolue suivant le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S) et la concentration en hydroxyde de calcium en solution, voir Figure 2. Les CSH avec un haut rapport Ca/Si ont une surface très négative due à la déprotonation des silanols présents à la surface des CSH (haut pH) qui est surcompensée par les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , créant ainsi une surface apparente positive [3]. Les CSH avec un bas rapport Ca/Si, présent à un pH plus bas, ont des silanols qui sont moins déprotonés et non surcompensés par les  $\text{Ca}^{2+}$  : la surface est donc négativement chargée.

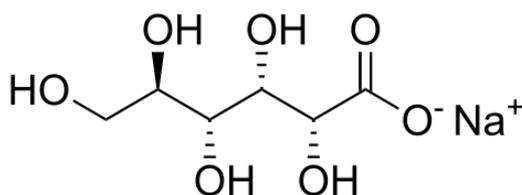


Figure 1: Molécule de gluconate de sodium.

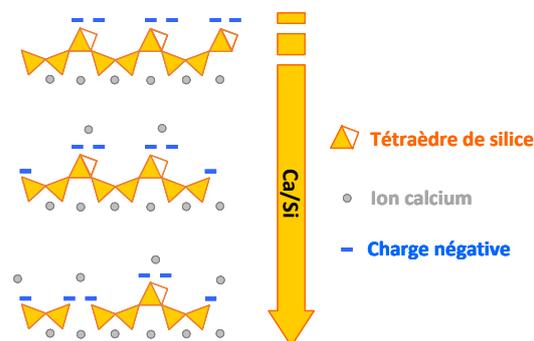


Figure 2: Structure simplifiée des CSH en fonction du rapport Ca/Si.

Ainsi, cette étude se concentre sur l'adsorption du gluconate de sodium sur des CSH synthétisés à partir de chaux, de silice et d'eau ultra pure, de haut et de bas rapports Ca/Si. L'adsorption du gluconate de sodium sur les CSH est évaluée en mesurant la concentration des molécules restantes en solution à l'équilibre avec un analyseur de Carbone Organique Total. La formation de complexes Ca-gluconate en solution a été décrite en mesurant les concentrations en calcium et silicium de la solution à l'équilibre avec les CSH par Spectrométrie d'émission optique à source plasma. Les concentrations en gluconate et en calcium en solution ont été simulées en décrivant les constantes d'équilibre des complexations de surface et en solution avec le logiciel de modélisation géochimique PHREEQC.

### REFERENCES

1. N. B. Singh, Effect of gluconates on the hydration of cement. Cement and Concrete Research, 1976. 6: p. 455-460.
2. Y. Sallier, Influence du gluconate de sodium et du D75 sur l'hydratation du ciment de classe G. 2008.
3. C. Plassard, et al., Nanoscale investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement Langmuir, 2005. 21(16): p. 7263-70.

# INFLUENCE DE LA GELATINE SUR L'ELECTRODEPOSITION DES ALLIAGES CUIVRE-ETAIN EN MILIEU ACIDE ET SULFATE

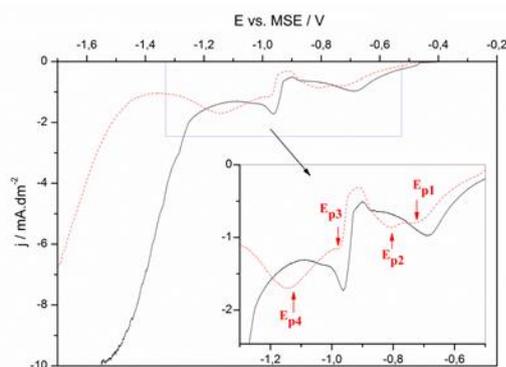
Charline Meudre

Institut UTINAM UMR 6213, équipe SRS, 16 Route de Gray, 25 030 Besançon Cedex, France

[Charline.meudre@univ-fcomte.fr](mailto:Charline.meudre@univ-fcomte.fr)

Jusqu'à aujourd'hui, les normes environnementales, en constante évolution, deviennent de plus en plus restrictives et suite à la Directive 94/27/EC, les sels de nickels ont été classés comme CMR. En conséquence, une certaine inquiétude se crée pour les industriels du fait de la restriction possible, voire de l'interdiction de l'utilisation des revêtements électrolytiques à base de nickel: des alternatives sont donc très demandées par les industriels afin de respecter l'environnement tout en gardant les mêmes performances de dépôt que le nickel (bonne résistance à la corrosion, limite les phénomènes de diffusion...). Divers revêtements de substitution au nickel ont été proposés, en particulier les alliages cuivre-étain [1]. Cet alliage est reconnu comme étant une perspective pour l'industrie. Différents électrolytes peuvent être envisagés : oxalate, pyrophosphate, sulfate... [2]. Ce dernier est caractérisé par sa faible toxicité, son faible coût et son caractère acide. Cependant, les ions stanneux ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ne sont pas stables en milieu acide. L'ajout d'additifs non toxiques comme la gélatine [3-4] est nécessaire pour stabiliser l'électrolyte et apporter des caractéristiques aux revêtements cuivre-étain (brillance, résistance à la corrosion) [5]. Malgré son utilisation courante, le rôle exact de la gélatine en tant qu'additif n'est pas défini dans la bibliographie. Le but de cette étude est de déterminer le mécanisme d'action de la gélatine sur les alliages cuivre-étain et son influence sur la microstructure de ces dépôts à l'aide de techniques électrochimiques et de méthodes de caractérisation des revêtements.

La figure 1 présente les résultats obtenus en électrochimie et montre l'influence de la gélatine sur l'électrodéposition de l'alliage cuivre-étain. La présence de gélatine influe sur les courbes de polarisation cathodique en rapprochant les potentiels de réduction du cuivre et de l'étain, ce qui favorise la formation de l'alliage. L'apparition de nouveaux pics de réduction peut se traduire par la présence d'espèces complexées ou la présence des phénomènes UPD et OPD du cuivre et de l'étain en présence de gélatine [3]. Des analyses complémentaires par DRX ont été réalisées sur des dépôts élaborés à différents potentiels pour caractériser le revêtement cuivre-étain et identifier le rôle de la gélatine. Ces résultats ont démontré que la gélatine favorise la formation de l'alliage cuivre-étain sous forme  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  dès les premiers instants de nucléation et au cours de la croissance du dépôt. L'influence de la gélatine a été caractérisée aussi par microscopie électronique à balayage : la gélatine modifie la microstructure (affineur) et le mode de nucléation du dépôt.



**Figure 1:** Courbes de polarisation cathodique d'un revêtement de cuivre-étain sans (- noir) et avec gélatine (- - rouge)

## REFERENCES

- [1] Subramanian B., Mohan S., Jayakrishnan S., *Surface and Coatings Technology* (2006) 1145-1151.
- [2] Low C.T.J., Walsh F.C., *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5280-5286.
- [3] Quinet, M.; Lallemand, F.; Ricq L., *Electrochimica Acta* (2009) 1529-1536.
- [4] Alvarez, A.E. Salinas D.R., *Journal of Electroanalytical chemistry* 566 (2004) 393-400.
- [5] Zanella C., et al., *Surface and Coatings Technology* (2013) /10.1016/j.surfcoat.2013.10.020.

# FORMATION D'UN FILM MULTICOUCHE CONDUCTEUR PDDA/PEDOT:PSS.

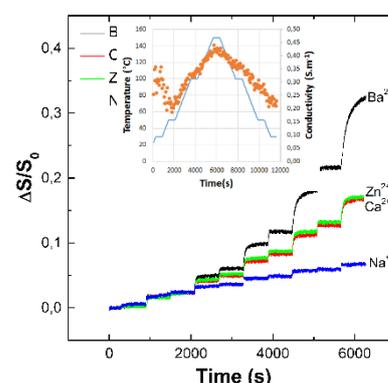
**Florian E. Jurin, Cédric C. Buron, Claudine Filiâtre.**

Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS – Université de Franche-Comté, Besançon

[florian.jurin@univ-fcomte.fr](mailto:florian.jurin@univ-fcomte.fr)

Dans la famille des polythiophènes et de leur dérivés, le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) (PEDOT) est un polymère très intéressant de par sa stabilité et ses propriétés conductrices. L'ajout du poly(styrène sulfonate) (PSS) lors de la polymérisation du PEDOT permet de générer des complexes PEDOT:PSS qui ont la particularité d'avoir une excellente solubilité dans l'eau<sup>1</sup>. Les films de PEDOT:PSS ont été étudiés en détail pour une vaste gamme d'applications : dépôts antistatiques, matériels électrochromiques, transistors, diodes électroluminescentes et cellules photovoltaïques. Les complexes de PEDOT:PSS possèdent des charges négatives dues aux groupements sulfates du PSS. Ils peuvent donc être utilisés comme des complexes anioniques lors de la construction d'un film multicouche. Afin de réaliser des films multicouches, la méthode d'assemblage dite couche par couche (LbL) a été utilisée. Cette méthode, basée sur des interactions électrostatiques, consiste en une adsorption alternée et successive de polyélectrolytes cationique et anionique sur un substrat<sup>2</sup>. La construction et les propriétés des films multicouches dépendent de nombreux paramètres comme le pH, la nature des contre-ions, la force ionique, la masse moléculaire des polyélectrolytes et la température.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'assemblage d'un polymère non conducteur le poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDDA) avec un polyélectrolyte conducteur le PEDOT:PSS. En premier lieu, une étude de l'assemblage de ces deux polyélectrolytes a été réalisée par réflectométrie laser<sup>3</sup> afin de suivre *in situ* l'adsorption alternée des polyélectrolytes sur un substrat de silicium oxydé. Cette technique permet de mesurer les changements d'indices de réfraction à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption du polymère. L'effet de différents paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, nature des contre-ions...) sur la formation du film a été étudié. Il est intéressant de noter que la force ionique et la nature des contre-ions modifient la croissance des films multicouches. Après séchage, différentes caractérisations des films ont été effectuées telles que des mesures d'épaisseur, de la spectrophotométrie UV-visible et enfin des mesures de conductivité par la méthode de Van der Pauw. Afin d'améliorer la conductivité des films PDDA/PEDOT:PSS, nous avons d'une part cherché à minimiser la quantité de PDDA nécessaire à la réalisation de l'assemblage multicouche et d'autre part, à augmenter la quantité de PEDOT:PSS présente dans le film en adsorbant ce polyélectrolyte sur des particules d'alumine. Ainsi, des films multicouches composites PDDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PEDOT:PSS ont été réalisés présentant une conductivité améliorée.



## REFERENCES

- [1] Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials* **2000**, *12* (7), 481-494.
- [2] Decher, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
- [3] Buron, C. C.; Filiâtre, C.; Membrey, F.; Bainier, C.; Charrat, D.; Foissy, A., Effect of substrate on the adsorption of polyelectrolyte multilayers: Study by optical fixed-angle reflectometry and AFM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *305* (1-3), 105-111.

# Active role of carbon and oxygen during the formation of porous cerium oxide layer used as catalyst in fuel cell

**J. Lavková<sup>1,2</sup>, M. Dubau<sup>2</sup>, S. Haviar<sup>2</sup>, I. Khalakhan<sup>2</sup>, M. Chundak<sup>2</sup>, M. Vorokhta<sup>2</sup>, V. Potin<sup>1</sup>,  
I. Matolínová<sup>2</sup>, V. Matolín<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne, France

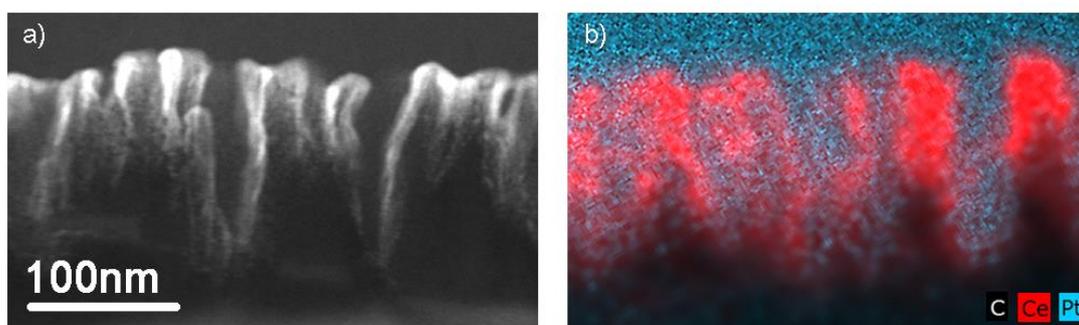
<sup>2</sup>Department of Surface and Plasma Science, Charles University, Czech Republic

[jaroslava.lavkova@gmail.com](mailto:jaroslava.lavkova@gmail.com)

One of the trends in renewable energy investment is developing the new energetic system using hydrogen; well known as a hydrogen economy. The key devices are fuel cells (FC) that convert chemical energy from hydrogen into electrical energy. The most critical component of the FC is catalyst. The versatile element used in catalysis is platinum (Pt) that efficiently mediates multitude of chemical reactions. Unfortunately, Pt is rare element and its high price, exceeded that of gold, limits large-scale applications. Therefore, not surprisingly, the goal of reducing the amount of Pt is the major driving force in the catalysis research.

The Pt - CeO<sub>2</sub> porous layers have been reported to be significantly active catalysts for CO oxidation, hydrogen production and oxidation of ethanol [1, 2]. Thin – film technology permits to produce large variety of hetero-materials with different composition (low concentration of platinum) and morphology (porous structure) of layers. The knowledge of the materials structure is fundamental for the best understanding of their physical and chemical properties.

The key role of carbon in the porosity creation of the catalyst layer is presented. The morphology of the CeO<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering on carbon substrates was investigated by using microscopy tools –the Scanning Electron Microscopy (SEM) and the Transmission Electron Microscopy (TEM). These studies show modification of carbon, confirmed by the Energy-Dispersed X-ray Spectroscopy (EDX) – see Fig. 1. Moreover, the formation of the porous structure depends on the concentration of oxygen in the chamber during the magnetron sputtering[3]. Finally, the structural model of the system is designed.



**Figure 1:** The modification of carbon after deposition of 20nm thick CeO<sub>2</sub> layer on graphite foil – a) the Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) image, b) the element map obtained by EDX.

## REFERENCES

- [1] A. Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Imperial College Press, 2002 London.
- [2] R. Fiala, M. Václavů, A. Rednyk, I. Khalakhan, M. Vorokhta, J. Lavková, V. Potin, I. Matolínová, V. Matolín, Catalysis Today (2014), in press.
- [3] M. Dubau, J. Lavková, I. Khalakhan, S. Haviar, V. Potin, V. Matolín, I. Matolínová, Appl. Mater. Interfaces, 6 (2): 1213-1218 (2014).

# Elaboration et greffage de nanoparticules d'or fonctionnalisées pour une meilleure sensibilité des biocapteurs à détection multiple

Ali Houmed Adabo<sup>1</sup>, Rabah Zeggari<sup>2</sup>, Rana Bazzi<sup>1</sup>, Céline Elie-Caille<sup>2</sup>, Pascal Perriat<sup>3</sup>, Olivier Tillement<sup>4</sup>, Christophe Marquette<sup>5</sup>, Carole Chaix<sup>6</sup>, Wilfrid Boireau<sup>2</sup>, Stéphane Roux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS-Université de Franche-Comté, Besançon. <sup>2</sup>Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS- Université de Franche-Comté, Besançon. <sup>3</sup>MATEIS, UMR 5510 CNRS – INSA de Lyon, Villeurbanne. <sup>4</sup>LPCML, UMR 5620 CNRS – Université de Lyon, Villeurbanne. <sup>5</sup>ICBMS, UMR 5246 CNRS – Université de Lyon, Villeurbanne. <sup>6</sup>Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, CNRS - Université Lyon, Villeurbanne

alialfred@hotmail.com

L'abaissement des seuils d'exposition à certains contaminants, la prévention d'épidémie et le diagnostic précoce de pathologies sévères constituent des enjeux majeurs de santé publique qui nécessitent des outils de détection toujours plus performants. Il a récemment été démontré que la nanostructuration de la zone sensible des capteurs permettait d'améliorer significativement leur performance. Le gain en sensibilité résulte à la fois de l'augmentation de la surface accessible et d'une meilleure orientation des ligands de capture.<sup>1</sup>

La structuration à l'échelle nanométrique de la zone sensible d'un capteur peut être obtenue par l'immobilisation de nanoparticules à sa surface. En raison de l'excellent contrôle des réactions interfaciales que procurent les techniques électrochimiques, le greffage électrochimique de nanoparticules d'or apparaît parfaitement adapté pour améliorer la sensibilité de la détection. Cette stratégie nécessite la synthèse de nanoparticules fonctionnalisées par des groupements électroactifs.

Dans cette perspective, nous avons réalisé, en adaptant le protocole de Brust<sup>2</sup>, la synthèse de nanoparticules d'or recouvertes d'une couche de thiols organiques terminées par une amine primaire aromatique. Les nanoparticules obtenues forment des colloïdes stables à pH < 3. La présence des fonctions amine primaire aromatique est essentielle car leur conversion en sel de diazonium par une réaction de diazotation en milieu acide permet le greffage électrochimique des entités porteuses de ces fonctions par réduction des sels de diazonium comme l'ont montré les travaux de Pinson et Bélanger<sup>3</sup>. La conversion *in situ* des fonctions amine primaire aromatique portées par les nanoparticules d'or en sel de phényldiazonium conduit au greffage des nanoparticules d'or sur la cathode. Le greffage des nanoparticules d'or a été validé par électrochimie, analyses élémentaires et microscopie à force atomique (AFM) lorsque que le greffage a eu lieu sur des électrodes de carbone vitreux, d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et terrasse d'or.

La nanostructuration qui résulte du greffage de ces nanoparticules sur les surfaces d'or a permis d'améliorer d'un facteur 2 la sensibilité du test de reconnaissance Biotine/Streptavidine mis en évidence par chimiluminescence du luminol.

## Références :

1. X. Bin, E. H. Sargent, S. O. Kelley, *Anal. Chem.* **82** (2010) 5928.
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* (1994) 801.
3. D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3995.

# SYNTHÈSE DE COMPOSÉS POUR L'IMAGERIE MÉDICALE PAR OPTIQUE NON-LINÉAIRE

Clément Michelin

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, UMR 6302)  
9 Avenue Alain Savary – BP 47870  
21078 DIJON Cedex – France

[clement\\_michelin@etu.u-bourgogne.fr](mailto:clement_michelin@etu.u-bourgogne.fr)

La génération de second harmonique (SHG) et la fluorescence par absorption biphotonique (TPEF) sont des techniques d'optique non-linéaire permettant d'obtenir des images des tissus biologiques en profondeur (par rapport à l'imagerie optique linéaire) avec une grande résolution.<sup>1</sup> La SHG nécessite l'utilisation d'objets non-centrosymétriques (cristaux, molécules...). Notre groupe travaille actuellement sur la synthèse et l'utilisation de molécules harmonophoriques (actives en SHG) présentant une partie lipophile et une partie hydrophile. Cette particularité devrait permettre à ces molécules de se diriger principalement dans les membranes cellulaires et de s'aligner dans le même sens. Ce processus engendre une perte de centrosymétrie dans la membrane donc une activité en SHG.<sup>2</sup> De plus, nous travaillons également sur des composés actifs en imagerie par TPEF. Ces molécules devront présenter une absorbance à deux photons dans le domaine de longueur d'onde de la fenêtre thérapeutique (800 à 1000 nm) et seront reliés à un chélatant afin d'y insérer un métal actif dans une autre technique d'imagerie : l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Nous avons donc choisi de le relier un chromophore tel qu'un DiketoPyrroloPyrrole (DPP) ou un biphényle avec un polyazamacrocyle (DOTA-like) connu pour ses capacités de chélation du gadolinium (métal le plus utilisé en IRM).

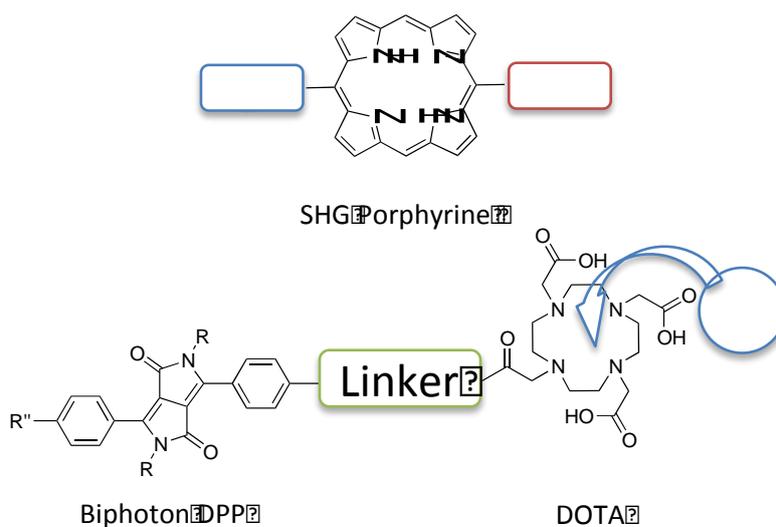


Figure 1: Schéma des molécules synthétisées

Nous avons pu obtenir des résultats préliminaires sur les composés porphyriniques. Nous avons en effet pu obtenir leur section efficace (qui montre la capacité des composés à absorber en biphoton), ainsi que des images par fluorescence sur des cellules. Ces images montrent que nos molécules se dirigent bien dans les membranes cellulaires et les mesures en SHG sont en cours.

## REFERENCES

- [1] Reeve J. E., Anderson H. L., Clays K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, **2010**, 13484
- [2] Reeve J. E., Corbett A. D., Boczarow I., Wojciech K., Barford W., Bayley H., Wilson T., Anderson H. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, **2013**, 9044

# Elaboration de nanoparticules d'or combinant effet radiosensibilisant et imagerie médicale (IRM, TEMP/CT, TEP/IRM) pour la radiothérapie guidée par imagerie

Gautier Laurent<sup>1</sup>, Claire Bernhard<sup>2</sup>, Alexandra Oudot<sup>3</sup>, Mathieu Moreau<sup>2</sup>, Bertrand Collin<sup>2,3</sup>, Rana Bazzi<sup>1</sup>, Frédéric Boschetti<sup>5</sup>, Pascal Perriat<sup>6</sup>, Olivier Tillement<sup>4</sup>, François Brunotte<sup>3</sup>, Géraldine Le Duc<sup>7</sup>, Franck Denat<sup>2</sup>, Stéphane Roux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS-Université de Franche-Comté, Besançon

<sup>2</sup>ICMUB, UMR 5260 CNRS- Université de Bourgogne, Dijon

<sup>3</sup>CGFL, Plateforme d'imagerie préclinique, Dijon

<sup>4</sup>LPCML, UMR 5620 CNRS – Université de Lyon, Villeurbanne

<sup>5</sup>CheMatech SAS, Dijon

<sup>6</sup>MATEIS, UMR 5510 CNRS – INSA de Lyon, Villeurbanne

<sup>7</sup>ID17 Biomedical Beamline, ESRF, Grenoble

gautier.laurent0@gmail.com

De nombreux travaux ont récemment mis en exergue le potentiel des nanoparticules pour les applications biomédicales et en particulier pour la thérapie guidée par imagerie qui constitue une étape importante vers la personnalisation des traitements.<sup>1,2</sup> La thérapie guidée par imagerie consiste à induire à distance l'activité thérapeutique des principes actifs lorsque leur accumulation est forte dans la zone à traiter et faible dans les tissus sains environnants.

Les nanoparticules d'or recouvertes par des complexes de gadolinium Au@DTDTPA-Gd que nous avons développées récemment présentent des caractéristiques avantageuses pour une telle application.<sup>3-5</sup> Grâce à leur composition ces nanoparticules peuvent être suivies par différentes techniques d'imagerie médicale (tomodensitométrie X (CT) grâce au cœur d'or, IRM grâce à la couche de complexes de gadolinium enrobant le cœur d'or et TEMP si radioélément à la place de Gd<sup>3+</sup>) et rehausser l'effet des photons X utilisés en radiothérapie (grâce au numéro atomique élevé de l'or (Z= 79). En outre, les études de biodistribution après injection intraveineuse de Au@DTDTPA-M (M : Gd<sup>3+</sup> (IRM) ou In<sup>3+</sup> (TEMP)) ont révélé le comportement sain de ces nanoparticules qui sont éliminées par voie rénale et qui ne s'accumulent que dans les tumeurs solides (par effet EPR). Cependant leur élimination trop rapide limite leur accumulation dans les tumeurs.

Afin d'améliorer l'effet des particules d'or conçues pour combiner imagerie et radiothérapie, nous nous sommes engagés dans le développement d'une nouvelle gamme de nanoparticules d'or qui repose sur le remplacement du ligand linéaire DTDTPA par différents ligands macrocycliques. Trois types de nanoparticules ont ainsi été obtenus en modifiant le ligand ou la taille du cœur d'or. La caractérisation détaillée de ces nanoparticules a été réalisée pour valider leur utilisation *in vivo*. Suite à cette étude, nous avons évalué l'aptitude de ces nanoparticules à jouer le rôle d'agent de contraste pour l'IRM et de radiotraceurs pour la TEMP/CT. Ces techniques nous ont permis de comparer la biodistribution de ces différents nano-objets. De plus, avec le type de nanoparticules le plus prometteur, une imagerie TEP/IRM a été réalisée pour la première fois sur le même animal. Le deuxième aspect étudié correspond au caractère radiosensibilisant. Celui-ci a été évalué *in vivo* par injection intratumorale des nanoparticules pour vérifier la présence d'un effet radiosensibilisant tout en s'affranchissant des éventuels problèmes de biodistribution. Puis, les résultats étant concluants, une étude de survie a été menée sur des rats portant un gliosarcome 9L. Les rats traités par radiothérapie (MRT) 24h après l'injection intraveineuse des nanoparticules montrent une survie significativement accrue par rapport aux rats traités uniquement par MRT.

## Références :

1. G. Le Duc et al., *ACS Nano* **2011**, 5, 9566.
2. C. Alric et al. In *Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices* Volume 2, Editor: Hepel, M., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, Chapter 7, **2012**, pp 95-143.
3. C. Alric et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5908.
4. C. Alric et al. *Nanoscale* **2013**, 5, 5930.
5. I. Miladi et al. *Small* **2014**, in press. doi: [10.1002/sml.201302303](https://doi.org/10.1002/sml.201302303)

# NOUVELLES SONDES BODIPY-MACROCYCLE POUR L'IMAGERIE BIMODALE TEMP-TEP/ IMAGERIE OPTIQUE

Lhenry Damien

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (UMR CNRS 6302), 9 avenue Alain Savary, BP 47870  
21078 DIJON cedex – France.

[damien\\_lhenry@etu.u-bourgogne.fr](mailto:damien_lhenry@etu.u-bourgogne.fr)

De nos jours, l'imagerie médicale est une des principales sources d'investigation dans le suivi et le traitement du cancer.<sup>1</sup> Parmi les techniques d'imagerie existantes, l'imagerie moléculaire est un domaine particulièrement exploré. Cette technique consiste en la vectorisation spécifique d'un marqueur sur une cible, qui peut être un récepteur surexprimé, et qui permet la visualisation et la quantification d'un événement à l'échelle cellulaire. Chaque modalité (TEMP, TEP, imagerie optique, IRM, etc) possède ses avantages et inconvénients, et combiner ainsi différentes modalités permet de surmonter les limitations intrinsèques de chaque technique individuelle. Une approche associant l'imagerie radioisotopique et optique dans une même sonde appelée MOMIA (MONomolecular Multimodal Imaging Agent) permet de diminuer la toxicité due à l'injection d'un seul produit, assure une biodistribution équivalente des deux sondes et fournit des informations complémentaires, améliorant ainsi l'exactitude du diagnostic.

L'objectif de ce travail est de développer de nouveaux agents bimodaux pour l'imagerie TEMP-TEP/optique. Dans ce but, nous avons combiné les propriétés luminescentes d'un fluorophore de type Bodipy ainsi que les très bonnes propriétés coordinantes de chélatants macrocycliques de type polyazacycloalcanes<sup>2</sup> adaptés pour la complexation des radiométaux utilisés en médecine nucléaire (<sup>111</sup>In, <sup>68</sup>Ga, <sup>64</sup>Cu).<sup>3</sup> La synthèse de ces nouveaux agents bimodaux ainsi que l'influence de différents paramètres tels que le solvant, le métal ou le macrocycle sur leurs propriétés photophysiques seront développées. Une autre partie de ce travail se concentre sur le greffage des sondes sur un oligopeptide (Octréotide) et sur l'étude des propriétés des composés bioconjugués ainsi obtenus. Une preuve de concept sur un LPS (Lipopolysaccharide) sera également présentée.<sup>4</sup>

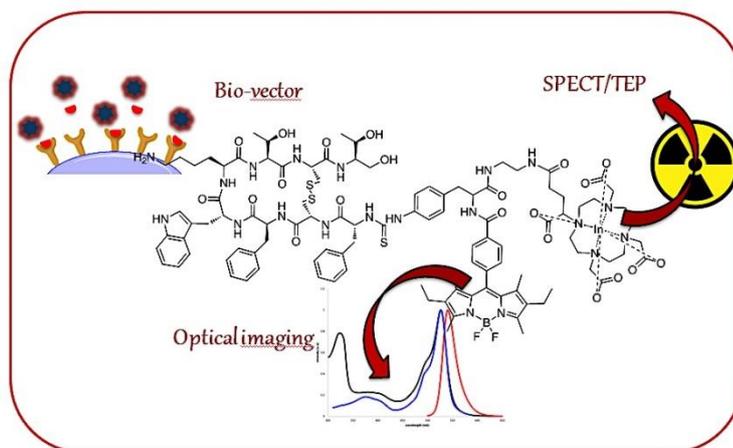


Figure 1: Schéma d'une sonde bodipy-macrocycle-octréotide

## REFERENCES

- <sup>1</sup> a) R. Weissleder, M. J. Pittet, *Nature* **2008**, 452, 580–589.  
b) A. Louie, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3146–3195.
- <sup>2</sup> a) C. Bernhard, M. Moreau, D. Lhenry, C. Goze, F. Boschetti; Y. Rousselin, F. Brunotte, F. Denat, *Chem. Eur. J.* **2012** 18 (25), 7834–7841.  
b) C. Bernhard, C. Goze, Y. Rousselin, F. Denat, *Chem. Commun.* **2010**, 46 (43), 8267–8269.
- <sup>3</sup> Z.R Zhang, K.X Liang, S. Bloch, M. Berezin, S. Achilefu, *Bioconjugate Chem* **2005**, 16 (5), 1232-1239.
- <sup>4</sup> V. Duhéron, M. Moreau, B. Collin, W. Sali, C. Bernhard, C. Goze, T. Gautier, J.-P. Pais De Barros, V. Deckert, F. Brunotte, L. Lagrost, F. Denat, *ACS Chem. Biol.*, **2014**, 9, 656-662.

# SYNTHESE ET ETUDE DE SUBPHTALOCYANINES POUR L'IMAGERIE OPTIQUE

**Yann Bernhard<sup>1</sup>, Richard Decréau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB - P2DA),  
UMR CNRS 6302, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France

[bernhard.yann@gmail.com](mailto:bernhard.yann@gmail.com)

Les subphtalocyanines sont des macrocycles *tri*-isoindoliques, qui présentent des propriétés de fluorescence intéressantes.<sup>1</sup> Cependant, contrairement à leurs homologues de taille supérieure, les phtalocyanines, leur application en imagerie optique (IO) n'a jusqu'à ce jour pas été explorée.

Notre objectif consiste à synthétiser des subphtalocyanines porteuses de groupements de choix, puis étudier leur potentiel d'utilisation en imagerie de fluorescence. Plusieurs approches ont été développées afin d'obtenir des systèmes d'intérêt :

- Incorporation des sondes hydrophobes dans un liposome.<sup>2</sup>
- Synthèse de subphtalocyanines hydrosolubles.
- Biovectorisation de la sonde fluorescente : association à un dérivé peptidique (dérivé Bombésine).<sup>3</sup>

Une dernière approche bimodale et théranostique consiste à associer la sonde avec un agent chélatant (DOTA), afin d'introduire un métal paramagnétique (bimodalité IRM/IO) ou des radiométaux (bimodalités scintigraphies/IO et radio-immunothérapie/IO).<sup>4</sup>

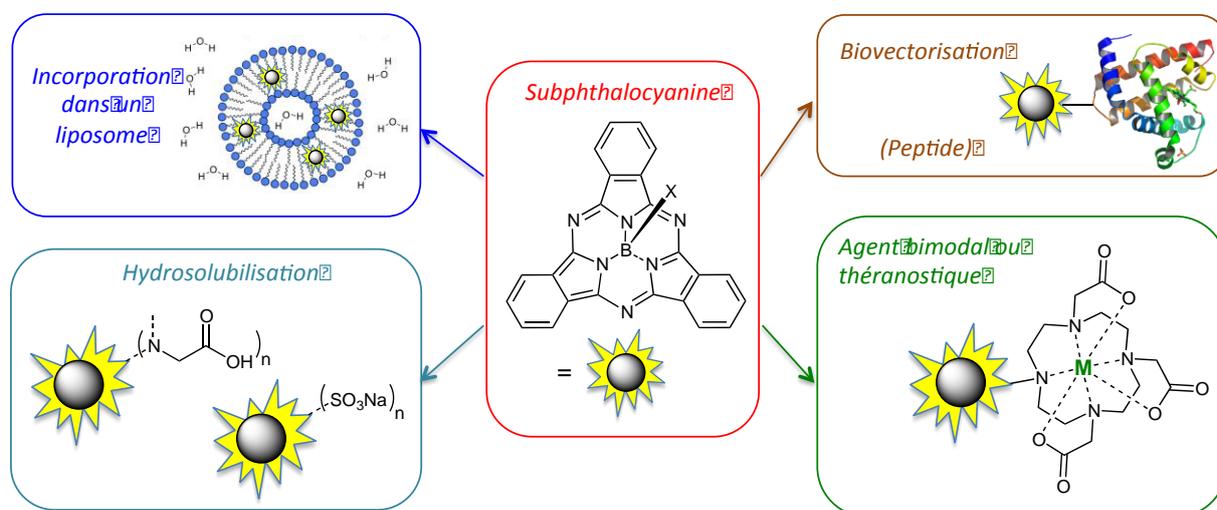


Figure 1 : schéma des objectifs

## REFERENCES

- [1] Claessens, C. G.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Chemical Revue* **2002**, 102, 835-853.  
[2] Vanleengoed, H. L. L. M.; Cuomo, V.; Versteeg, A. A. C.; Vanderveen, N.; Jori, G.; Star, W. M. *British Journal of Cancer* **1994**, 69, 840.  
[3] Josefsen, L. B.; Boyle, R. W. *Theranostics* **2012**, 2, 916.  
[4] Weissleder, R.; Pittet, M. J. *Nature* **2008**, 452, 580.

# SYNTHESE ET FORMULATION DE VERNIS PHOTOPOLYMERISABLES POUR DEPOT DE POINT BRAILLE

Ali MHANNA,<sup>1</sup> Gilles Boni,<sup>1</sup> Laurent plasseraud,<sup>1</sup> Laurence Lecamp,<sup>2</sup> et Jean-Pierre Couvercelle<sup>1</sup>

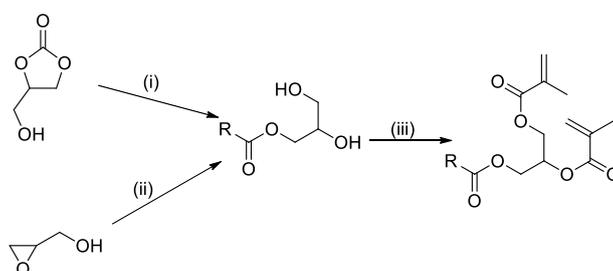
<sup>1</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR-CNRS 6302,  
Université de Bourgogne, 9 avenue A. Savary, F-21078 Dijon, France

<sup>2</sup>IUFM de Haute Normandie- Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires,  
INSA de Rouen- CNRS FRE 3101 PBS, F-76131 Mont Saint Aignan Cedex, France

[ali.mhanna@u-bourgogne.fr](mailto:ali.mhanna@u-bourgogne.fr)

La valorisation de la biomasse comme source de molécules riches en carbone renouvelable est aujourd'hui un axe de recherche très soutenue qui correspond au septième des douze principes de la chimie verte : « *Quand c'est techniquement possible et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables* » [1]. L'utilisation de la photopolymérisation comme procédé de synthèse de polymères s'inscrit également dans cette démarche en raison notamment de son faible coût énergétique.

Nos travaux de recherche ont permis de trouver une nouvelle méthode de synthèse, simple, économique et respectueuse de l'environnement permettant de préparer des synthons photopolymérisables à base de monoglycérides dérivés d'huiles végétales [2]. Une méthode de synthèse de ces monomères en deux étapes a été choisie. La première étape consiste à faire réagir des dérivés du glycérol (carbonate de glycérol(i) ou glycidol(ii)) avec des acides gras (figure 1). Plusieurs paramètres seront étudiés - stœchiométrie des réactifs, température, quantité de catalyseur, influence de la longueur de la chaîne de l'acide gras - dans le but d'améliorer l'efficacité et la sélectivité des réactions pouvant conduire à des  $\alpha$ -monoglycérides. Dans un deuxième temps, les  $\alpha$ -monoglycérides précédemment obtenus seront modifiés en vue de les rendre photopolymérisables. Ces monomères irradiés idéalement en une fraction de seconde en présence d'un photoamorceur conduisent à un polymère réticulé. La cinétique de photopolymérisation a été suivie par spectroscopie infrarouge. L'influence de différents paramètres tels que la quantité de photoamorceur ou l'intensité de l'irradiation a été étudiée. Enfin on exposera quelques propriétés thermiques et physico-chimiques des matériaux après photopolymérisation afin d'en montrer leurs potentiels.



**Figure 1 :** (i) RCO<sub>2</sub>H (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Ni, 143-145°C, 24h (ii) RCO<sub>2</sub>H, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Ni, 120°C, 30-60 min; (iii) CH<sub>2</sub>=CR'COCl (R' = H or CH<sub>3</sub>), RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3h

## REFERENCES

- [1] J. J. Bozell, J. O. Hoberg, D. Claffey, B. R. Hames and D. R. Dimmel, **1998**, pp. 27-45.  
[2] a) O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C. M. Lange and C. Bunel, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1014-1022;  
b) O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C. M. Lange and C. Bunel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 616-626.

# COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES D'OR : SYNTHÈSE ET ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS ANTICANCÉREUSES D'AGENTS BIMÉTALLIQUES

**Benoît BERTRAND**

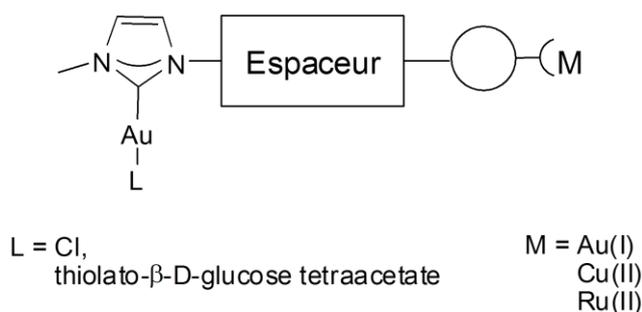
Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR 6302 CNRS  
Université de Bourgogne, Dijon, France.

Pharmacokinetics, Toxicology and Targeting, Research Institute of Pharmacy,  
University of Groningen, Antonius Deusinglaan 1, 9713 AV Groningen, The Netherlands

Benoit.Bertrand01@u-bourgogne.fr

Des composés à base d'or ont été utilisés en médecine depuis la nuit des temps, les premiers rapports remontant à l'antiquité chinoise. À partir du XX<sup>ème</sup> siècle, des complexes d'or ont été testés comme traitement anti-tuberculeux, mais c'est leur application dans le traitement de l'arthrite rhumatoïde qui leur a valu leur entrée et leur maintien sur le marché jusqu'à ce jour. Plus récemment, des complexes d'or aux degrés d'oxydation +I et +III ont montré de forts potentiels en tant qu'agent de chimiothérapie anticancéreuse [1].

Dans ce contexte, les complexes de métaux de transition portant des ligands carbènes Nhétérocycliques sont passés du statut de curiosité de laboratoire à celui de composés possédant des propriétés uniques tant en catalyse qu'en médecine [2]. De plus, notre équipe a montré sur différentes structures que la combinaison de différents complexes métalliques cytotoxiques au sein d'une même molécule pouvait se révéler plus efficace qu'une simple association des entités monométalliques correspondantes [3]. Nous présentons donc ici la synthèse et l'évaluation des propriétés anticancéreuses de nouveaux complexes homo- et hétéro-bimétalliques à ligands carbènes Nhétérocycliques.



**Schéma 1** : Structure générale des complexes bimétalliques présentés.

## REFERENCES

- [1] Ott, I. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1670-1681  
[2] Bertrand, B.; Casini, A. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4209-4219  
[3] Pelletier, F.; Comte, V.; Massard, A.; Wenzel, M.; Toulot, S.; Richard, P.; Picquet, M.; Le Gendre, P.; Zava, O.; Edfafe, F.; Casini, A.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 6923-6933.

# DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE MOLECULES VOLATILES A PARTIR DE PROTEINES DE LIAISON AUX ODORANTS

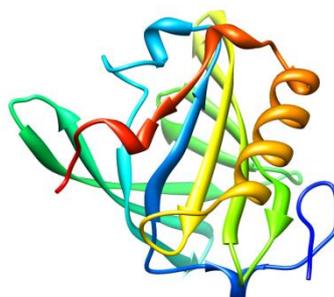
**Emilie Barou<sup>1,2</sup>, Marcel Bouvet<sup>1</sup>, Rita Meunier-Prest<sup>1</sup>, Loïc Briand<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne - UMR 6302  
Faculté des Sciences Mirande - 9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 DIJON Cedex - France

<sup>2</sup>Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation, UMR6265 CNRS - UMR1324 INRA  
Univ. de Bourgogne - 17 rue Sully - 21065 Dijon - FRANCE

[emilie.barou@u-bourgogne.fr](mailto:emilie.barou@u-bourgogne.fr)

Les animaux sont capables de détecter, de reconnaître et de discriminer une myriade de molécules odorantes grâce à plusieurs centaines de récepteurs olfactifs exprimés dans l'épithélium olfactif. Chez les mammifères, ces récepteurs sont séparés de l'air par une couche protectrice hydrophile, appelée mucus nasal. Les protéines de liaison aux odorants ou odorant-binding proteins (OBP) en anglais, sont de petites protéines solubles présentes à de fortes concentrations dans ce mucus nasal. Leur cavité hydrophobe lie de façon réversible les odorants avec des affinités de l'ordre du micromolaire. Alors que leur rôle fonctionnel n'est pas totalement élucidé, il est supposé que les OBP transportent les odorants présents dans l'air à travers le mucus nasal jusqu'aux récepteurs olfactifs. Parce que les OBP sont robustes et faciles à produire, elles sont de bonnes candidates comme élément de détection pour la conception de biocapteurs.



**Figure 1:** Modèle de la structure tridimensionnelle de l'OBP3 de rat

Nous avons développé une nouvelle technique pour détecter des molécules volatiles en combinant l'électrochimie et une OBP de rat, appelée rOBP3 [1]. Nous avons montré que rOBP3 fixe la 2-méthyl-1,4-naphthoquinone (MNQ), une molécule redox. La 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine, une molécule odorante, ligand de l'OBP3 de rat, chasse cette sonde électrochimique. Nous avons suivi le relargage de la MNQ par voltammétrie à vagues carrées, ce qui nous a permis de détecter quantitativement l'odorant. De plus l'architecture de type lipocaline des OBPs (Figure 1) est adaptée à l'élaboration de nouvelles propriétés de liaison en modifiant les résidus d'acides aminés dans la cavité hydrophobe [2]. En substituant l'acide glutamique par une lysine dans la poche hydrophobe de rOBP3 du rat, nous avons généré une nouvelle variante d'OBP capable de fixer certains aldéhydes. A l'inverse, nous avons observé que cette mutation inhibe la fixation de certains odorants avec une fonction amine. L'ingénierie des OBP ouvre la perspective de concevoir des capteurs capables de détecter spécifiquement certains odorants ou certaines classes d'odorants.

## REFERENCES

- [1] Barou E, Sigoillot M, Bouvet M, Briand L, Meunier-Prest R. Electrochemical determination of the 2-isobutyl-3-methoxy-pyrazine model odorant based on odorant-binding proteins: the proof of concept, manuscript submitted.
- [2] Tcatchoff L, Nespoulous C, Pernollet JC, Briand L. A single lysyl residue defines the binding specificity of a human odorant-binding protein for aldehydes, FEBS Lett. 2006, 580, 2102-8.

# SYNTHÈSE DE MATÉRIEAUX MÉTALLO-ORGANIQUES POREUX BASÉS SUR DES TRIAZAMACROCYCLES POUR LA CAPTURE SÉLECTIVE DU CO<sub>2</sub>

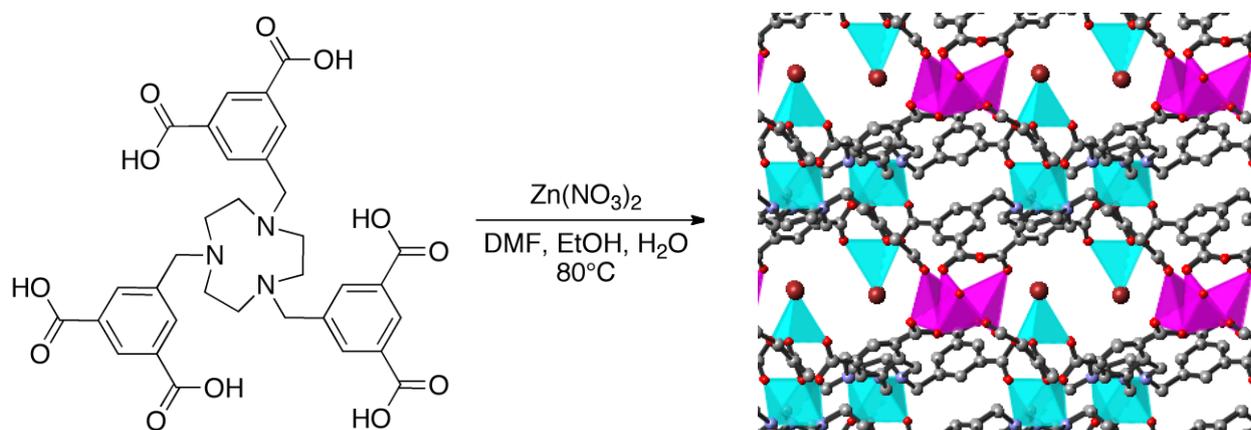
**Hervé Feuchter, Stéphane Brandès, Yoann Rousselin, Alla Lemeune**

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (UMR CNRS 6302) 9, Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 DIJON Cedex

[Herve.feuchter@u-bourgogne.fr](mailto:Herve.feuchter@u-bourgogne.fr)

Le réchauffement climatique accéléré lié au développement des activités humaines et aux rejets de gaz à effet de serre est l'un des problèmes environnementaux majeurs de notre époque. Différentes solutions sont adoptées pour tenter de limiter les émissions de CO<sub>2</sub>. Parmi elles, le piégeage ou l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme source de carbone pourraient être envisagés comme solution à moyen terme en attendant la maturation et le développement de nouvelles technologies et procédés de production énergétique propres (photovoltaïque, hydrogène, etc.). L'adsorption sur solides poreux constitue une méthode prometteuse pour la séparation et la capture du CO<sub>2</sub>. Parmi les différents adsorbants physiques existants, les matériaux métallo-organiques ("Metal-Organic Framework" ou MOF), constitués de ligands polydents et de cations métalliques, font l'objet d'intenses recherches depuis plusieurs années.<sup>[1]</sup>

Notre groupe s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux métallo-organiques poreux basés sur la plate-forme 1,3,5-triazacyclononane ou TACN, fonctionnalisée par des acides benzoïques. Ce ligand original possède un certain degré de flexibilité, ce qui en fait un candidat inhabituel pour la formation de matériaux de ce type. Dans cet exposé nous présenterons la synthèse de deux nouveaux ligands et les matériaux obtenus par assemblage supramoléculaire avec des sels de zinc et de cobalt. Le premier ligand a été préparé dans l'optique d'augmenter la porosité de matériaux précédemment obtenus au sein de notre laboratoire.<sup>[2]</sup> Il possède des espaces organiques permettant d'atteindre un volume poreux très important, proche des records connus dans le domaine des MOFs. Le second ligand, qui possède six fonctions carboxyliques, apporte une plus grande stabilité au matériau final et notamment en présence d'eau. Les structures cristallines, la stabilité de ces MOFs et les propriétés d'adsorption du CO<sub>2</sub> seront étudiées en détail au cours de l'exposé.



**Figure 6 :** Synthèse et structure cristalline d'un matériau poreux métallo-organique basé sur un TACN fonctionnalisé par six fonctions carboxyliques. Deux types de clusters métalliques peuvent être observés dans la structure.

## REFERENCES

- [1] S.-Y. Zhang, Z. Zhang, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9700.  
[2] G. Ortiz, S. Brandès, Y. Rousselin, R. Guillard, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6689.

# PHOSPHONIUM-BORONATE AMINO ACIDS FOR $^{18}\text{F}$ -LABELLING

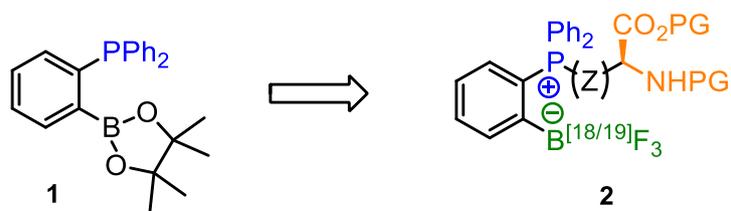
Julie Bernard

ICMUB-StéréochIM, Université de Bourgogne, UMR 6302, 9 Avenue Alain Savary 21078 Dijon France

[Julie.Bernard@u-bourgogne.fr](mailto:Julie.Bernard@u-bourgogne.fr)

The development of new technologies to improve the diagnosis of diseases, monitor their progression or produce new drug delivery vehicles is an ongoing challenge. The use of modified amino acids to label peptides and proteins while preserving their recognition properties, has considerable potential.<sup>1</sup>

In our ongoing work on chiral organophosphorus and amino acids chemistry, we have recently reported a new synthesis of boronate and trifluoroborato-amino acids and dipeptides derivatives using a Wittig and catalyzed borylation as key reaction steps.<sup>2,3</sup> The uses of the boron amino acid derivatives for labelling various biological or therapeutic substances with fluoride is still underexplored, and is of considerable interest, to provide clinicians with new tools for medical imaging and diagnosis.<sup>4,5</sup>



Scheme 1

We report herein a new strategy for the synthesis of amino acid derivatives bearing an *o*-boronatophosphonium on the lateral chain. These amino acid derivatives can serve as fluoride pincers<sup>6</sup> to afford  $^{18}\text{F}$  positron emitting sensor such as **2**. The fluorination studies and the stabilities of the  $^{18}\text{F}$ -marked derivatives, which are under investigation for the positron emission tomographic imaging of mitochondrial dysfunction, will be presented.

## REFERENCES

- [1] a) L. Zaccaro, A. del Gatto, C. Pedone, M. Saviano, *Curr. Med. Chem.* **2009**, *16*, 780-795; (b) S. Lee, J. Xie, X. Chen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3087-3111
- [2] E. Rémond, J. Bayardon, M.-J. Ondel-Eymin, S. Jugé, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7579-758
- [3] H. Audi, E. Rémond, E., M.-J. Eymin, A. Tessier, R. Malacea-Kabbara, S. Jugé *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7960-7972
- [4] D.R. van Staveren, N. Metzler-Nolte *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931-5985
- [5] M. Albrecht, P. Stortz, R. Nolting *Synthesis* **2003**, *9*, 1307-1320
- [6] C.R. Wade, A.E.J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F.P. Gabbaï *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958-3984.

# Etude théorique de la réaction d'oxydation des complexes zinc-thiolates d'intérêts biologiques par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Rima Kassim

Laboratoire Chrono-environnement-UMR CNRS 6249  
Laboratoire chimie physique et rayonnement - Alain Chambaudet  
16, route de Gray, 25030 Besançon

[rima\\_kassim@univ.edu.dj](mailto:rima_kassim@univ.edu.dj)

Les fonctions thiolates portées par les acides aminés cystéines sont connues pour être facilement oxydables en présence d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) ce qui entraîne en général la destruction des protéines et la perte de leur fonctionnalité.

Ces groupes thiolates sont, pour la plupart, portés par le glutathion, tripeptide formé par trois acides aminés glutamate-cystéine-glycine. Toutefois, on les trouve également dans les complexes zinc-thiolate en tant que ligands de l'ion zinc (II). Ces complexes zinc-thiolates font parties intégrantes de plusieurs protéines. Ils y jouent des rôles essentiels structuraux et fonctionnels.

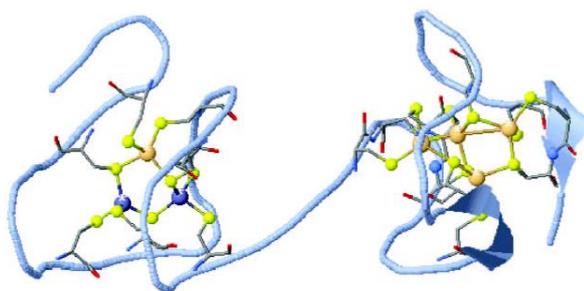
La réactivité des thiolates libres vis-à-vis des espèces oxydantes est déjà connue, en revanche, elle l'est beaucoup moins dans le cas des thiolates complexés.

C'est pourquoi, nous avons étudié de façon théorique la réaction d'oxydation des complexes de types doigt de zinc (Zn(Cys)<sub>α</sub>(His)<sub>β</sub> avec (α+β=4)) par le peroxyde d'hydrogène <sup>[1]</sup>.

Nos objectifs consistaient à :

- Déterminer le mécanisme des réactions,
- Evaluer les vitesses des réactions en fonction de la nature des ligands,
- Evaluer l'effet des facteurs environnementaux sur les barrières d'énergie.

Pour aborder ce dernier point, nous avons appliqué les calculs sur la métallothionéine, protéine riche en cystéines et en ions zinc. Le travail a été fait en deux temps : d'abord sur le cluster modèle seul [Zn<sub>3</sub>(MeS)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> puis en intégrant l'environnement <sup>[2]</sup>.



Structure de la métallothionéine

## REFERENCES

[1] R. Kassim, C. Ramseyer, M. Enescu, *oxidation of zinc-thiolate complexes of biological interest by hydrogen peroxide: a theoretical study*, Journal of Inorganic Chemistry.

[2] R. Kassim, C. Ramseyer, M. Enescu, *oxidation reactivity of zinc-cysteine clusters in metallothionein*, Journal of Biological Inorganic Chemistry.



# **COMMUNICATIONS PAR AFFICHES DE CHIMIE**

**P1 Chimie – Mohamed AHMED SAID**

Activation de diynes par des complexes dinucléaires à liaison Fe-Pt

**P2 Chimie – Guillaume BAREIGTS**

Transition liquide-cristal et cristal-verre dans des dispersions colloïdales chargées polydisperses

**P3 Chimie – Romaric COLLET**

Mécanisme de formation et de densification de différentes poudres de cuivre frittées par SPS.

**P4 Chimie – Guillaume DE ROBILLARD**

Electrosynthesis of Imidazolium 2-carboxylates

**P5 Chimie – Andrey DUBROVSKIY**

Polytopic  $\pi$ -extended dipyrins for design of luminescent metal-organic frameworks

**P6 Chimie – Anthony EFLIGENIR**

Décontamination par nanofiltration de solutions polluées par des ions métalliques

**P7 Chimie – Oldrich HUDECEK**

Synthesis of Building Blocks for Dynamic Combinatorial Chemistry Based on Disulfide Bond Formation

**P8 Chimie – Gloria JIMENEZ SANCHEZ**

Fonctionnalisation des nanoparticules pour un meilleur ciblage de la radiothérapie

**P9 Chimie – Clémentine MADEC**

Réalisation de composites céramique/métal élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS)

**P10 Chimie – Aymeric NEVERS**

Effet d'une irradiation ultrasonore sur les propriétés d'un dépôt électrolytique d'argent

**P11 Chimie – Sophie POTY**

MA-NOTA et MA-NOTMP: nouveaux agents chélatants bifonctionnels pour la coordination du  $^{64}\text{Cu}$  et  $^{68}\text{Ga}$ .

**P12 Chimie – Vladyslav TURLO**

B2-NiAl nucleation on solid (Ni)– liquid (NiAl) interface

**P13 Chimie – Antony LAPPRAND**

Réactivité de CuI et CuBr envers des ligands monothioéthers symétriques RSR et dissymétriques RSR'. Du cluster moléculaire au polymère de coordination d'halogénure de cuivre(I).

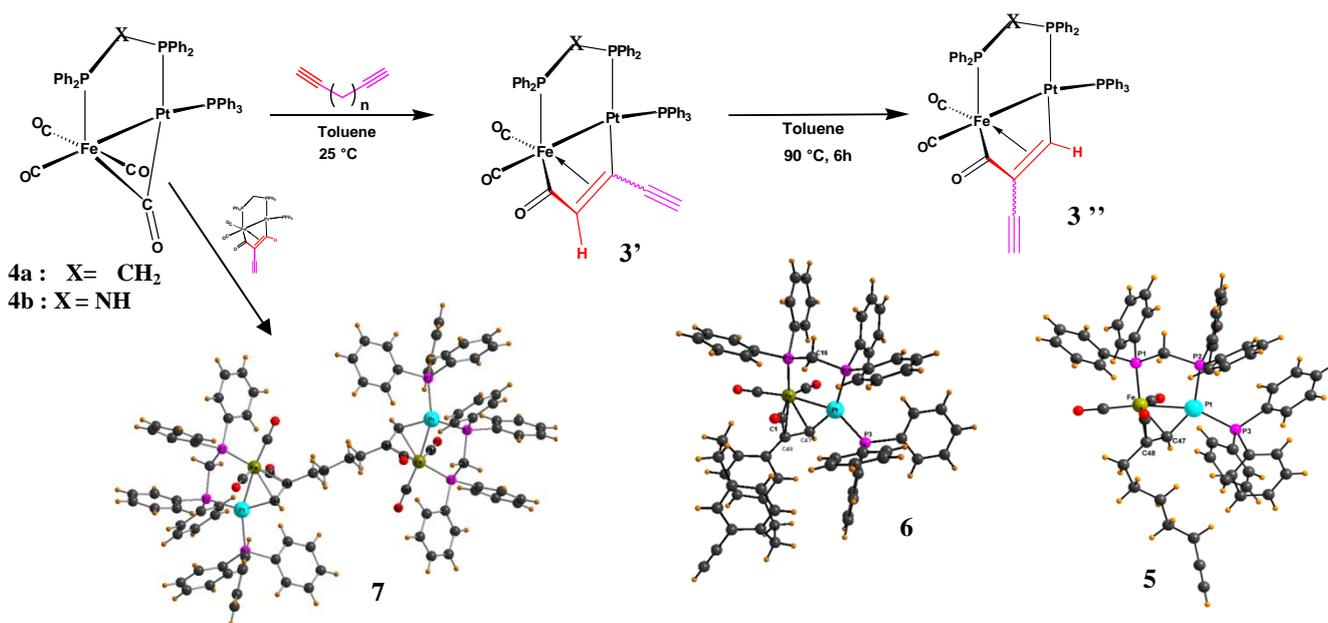
# ACTIVATION DE DIYNES PAR DES COMPLEXES DINUCLEAIRES A LIAISON Fe-Pt

**Ahmed Said Mohamed, Michael Knorr, Isabelle Jourdain**

*Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Equipe MSS (Matériaux et Surfaces Structurés) Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon*

[demahom0907@live.com](mailto:demahom0907@live.com)

Nos études portent sur la synthèse des complexes hétérobiméalliques maintenus par une liaison M-M' et/ou d'un ligand assembleur de type bidentate. La présence de deux métaux différents dans un système donne une valeur ajoutée pour l'insertion de molécules insaturées par le biais de la liaison M-H ou M-C, dû à l'effet de coopérativité entre les deux métaux <sup>[1]</sup>. La réaction d'insertion dans des liaisons Métal-Hydrure ou Métal-Carbone représente une réaction fondamentale en chimie organométallique <sup>[2]</sup>, et est aussi une étape importante dans la catalyse homogène industrielle. Dans le cadre de nos recherches, l'étude est basée sur l'insertion de diynes aliphatiques ou aromatiques dans la liaison Pt-H du complexe  $[(CO)_3Fe\{Si(OMe)_3\}(\mu-dppm)Pt(H)(PPh_3)]$  (**1**) via la liaison Pt-H <sup>[3]</sup>. La réaction conduit à la formation d'un mélange d'isomères, le complexe  $\mu$ -vinylidène  $[(CO)_3Fe\{\mu-C=C(H)R\}(\mu-dppm)Pt(PPh_3)]$  (**2**) et le complexe dimétalloycyclopenténone  $[(CO)_2Fe(\mu-dppm)(\mu-C(O)CR=CH)Pt(PPh_3)]$  (**3**). Nous avons aussi étudié l'activation de diynes par le complexe  $[(CO)_3Fe(\mu-Ph_2PXPPH_2)(\mu-CO)Pt(PPh_3)]$  (**4a** X = CH<sub>2</sub>, **4b** X = NH) par le biais de réactions de couplage C-C qui conduisent à un mélange d'isomères. A 20°C, il y a formation du complexe cinétique  $[(CO)_2Fe(\mu-Ph_2PXPPH_2)(\mu-C(O)CH=CR)Pt(PPh_3)]$  (**3'**, R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C≡CH) mais à 90°C, l'isomère thermodynamique  $[(CO)_2Fe(\mu-Ph_2PXPPH_2)(\mu-C(O)CR=CH)Pt(PPh_3)]$  (**3''**) est obtenu.



La protonation de complexes dimétalloycyclopenténone (**5** et **6**) génère des composés  $\mu$ -alkényl. En présence de la triple liaison libre, nous avons réalisé la coordination d'autres fragments métalliques pour former des clusters hétérométalliques (**7**) et nous étudions le greffage sur nanoparticules de SiO<sub>2</sub>.

## REFERENCES

- [1] V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 797-858
- [2] M. Knorr, I. Jourdain, F. Villafane, C. Strohmman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1456-1466
- [3] Isabelle Jourdain, Michael Knorr, Carsten Strohmman, Christian Unkelbach, Saúl Rojo, Patricia Gómez-Iglesias, and Fernando Villafañe, *Organometallics* **2013**, 32, 5343-5359

# TRANSITION LIQUIDE-CRISTAL ET CRISTAL-VERRE DANS DES DISPERSIONS COLLOIDALES CHARGÉES POLYDISPÉRSES

**Guillaume Bareigts, Christophe Labbez, Jean-Marc Simon**

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne, 9 Av. A. Savary, BP 47870 F-21078 DIJON Cedex, France*

guillaume.bareigts@u-bourgogne.fr

Nous avons étudié par des simulations Monte-Carlo l'évolution de la structure d'une dispersion aqueuse et polydispense de colloïdes sphériques chargés en fonction de la fraction volumique en colloïde. Dans les simulations, les interactions sont décrites par un potentiel coulombien écranté, modélisant les interactions électrostatiques entre particules via la solution ionique environnante, ces interactions sont répulsives. Les simulations prédisent, quand on augmente la fraction volumique, une transition d'une phase liquide vers un système diphasique comprenant une phase liquide et une phase cristalline [1]. Les deux phases présentent deux distributions en taille de colloïde distinctes. La phase cristalline se caractérise par l'imbrication de deux sous-réseaux, un premier de structure diamant formé par les plus grosses particules, et un second de structure cristobalite peuplé par de plus petites particules. En augmentant encore la fraction volumique, la phase cristalline se dissout progressivement dans une phase amorphe, qui finit par se vitrifier [2]. Nous avons comparé les facteurs de structure calculés à ceux mesurés par diffusion de rayon X aux petits angles sur des dispersions aqueuses de silice colloïdale [3]. L'évolution du facteur de structure, qui consiste en une augmentation régulière, puis un saut brusque marquant la transition liquide-cristal, et enfin un effondrement du pic principal du facteur de structure, est reproduite qualitativement par nos simulations.

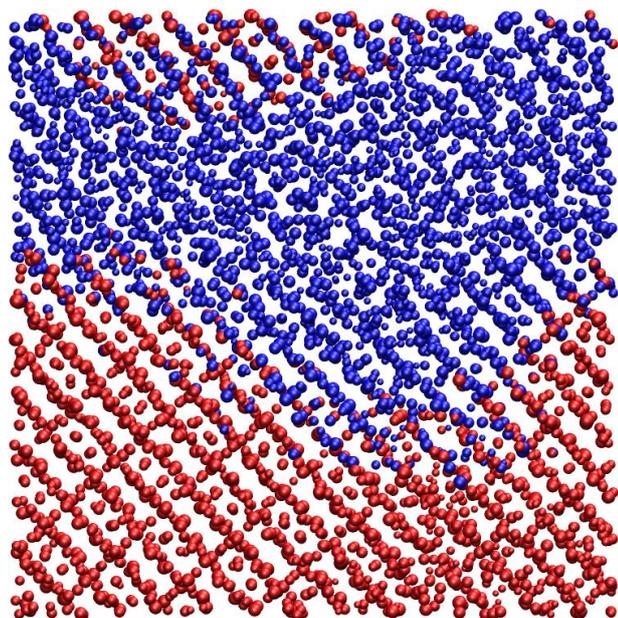


Figure 1: Instantané d'une simulation sur une dispersion présentant une phase cristalline (en rouge), et une phase liquide (en bleu). La taille des colloïdes a été réduite pour plus de visibilité.

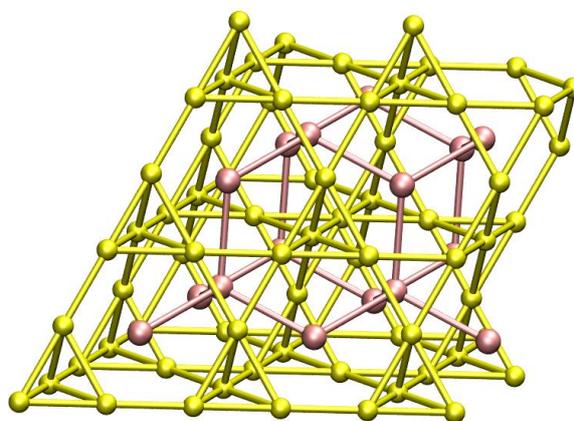


Figure 2: Représentation de la structure de la phase cristalline, avec en rouge les grosses particules, et en jaune les autres.

## REFERENCES

- [1] P. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics*, 109, 10970-10975 (1998)
- [2] A. v B. Marjolein, N. van der Linden, M. Dijkstra, *The Journal of Chemical Physics*, 138, 114903 (2013)
- [3] J. Li, B. Cabane, M. Stzucki, J. Grummel, L. Goehring, *Langmuir*, 28, 200-208 (2012)

# MECANISME DE FORMATION ET DE DENSIFICATION DE DIFFERENTES POUDRES DE CUIVRE FRITTEES PAR SPS.

Romarc Collet

ICB, 9 av. Alain Savary BP47870 21078 DIJON Cedex

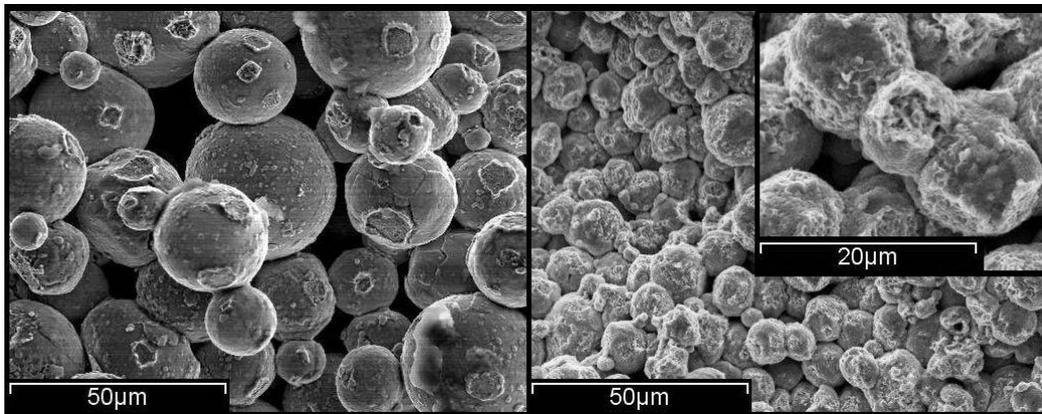
[Romarc.collet@u-bourgogne.fr](mailto:Romarc.collet@u-bourgogne.fr)

Les mécanismes de formation des ponts et de densification, impliqués dans un frittage, dépendent de la poudre utilisée [1] telles que la granulométrie, la composition chimique, la forme mais aussi la surface [2] et la structure des particules.

Des poudres de cuivre ont été sélectionnées afin de suivre les différentes étapes d'un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). Le cuivre est un matériau conducteur avec un comportement au frittage relativement connu [3, 4]. Le procédé Spark Plasma Sintering s'est, quant à lui, considérablement développé au cours des dernières années car les rampes de montée en température très élevées associées à l'application d'une charge qu'il met en jeu permettent de fabriquer des matériaux denses à grains fins.

Deux poudres ont été utilisées pour cette étude. Les particules sont sphériques mais présentent des tailles, des états de surface et des structures internes différentes. La quantité d'oxyde au sein des particules ainsi que leur structure cristalline constituent les différences majeures. De fait, la distribution des oxydes ainsi que les changements structurels des particules ont été suivis au cours du frittage. Le comportement des poudres lors du frittage a été analysé à partir de fractographies et d'analyses microstructurales.

Les poudres de cuivre ne présentent pas les mêmes mécanismes de formation des ponts et de densification. La poudre, sa structure mais aussi sa composition sont des paramètres qui influent sur le la déformation des particules, le début de frittage et l'aspect des ponts, le retrait et la cohésion au sein des échantillons frittés.



**Figure 1 :** Fractographie d'échantillons frittés par SPS sous les mêmes conditions à partir de poudre de cuivre différentes.

## REFERENCES

- [1] Kiedback, B. *Sintering fundamentals*. in *EPMA Powder metallurgy Summer School*. 2013. Trento.
- [2] Nyborg, L.H., E., *characteristics of surface oxides: similarities and differences between gas and water atomized steel powders*, in *euro PM2013*2013: Sweden.
- [3] Song, X., X. Liu, and J. Zhang, *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. **89**(2): p. 494-500.
- [4] Guyot, P., et al., *Does the Branly effect occur in spark plasma sintering?* *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. **45**(9): p. 092001.

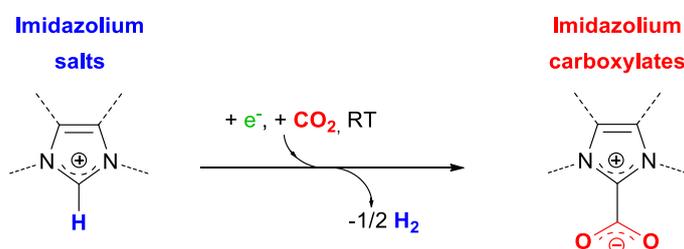
# Electrosynthesis of Imidazolium 2-carboxylates

Guillaume de Robillard

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR CNRS 6302  
Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 DIJON Cedex, France

[guillaume.de-robillard@u-bourgogne.fr](mailto:guillaume.de-robillard@u-bourgogne.fr)

Air- and moisture-sensitive carbenes (NHCs) react with carbon dioxide to give stable adducts called imidazolium 2-carboxylates. These “masked carbenes” are labile zwitterionic compounds that release CO<sub>2</sub> in solution in presence of numerous transition metals or electrophiles<sup>1</sup>. They are useful building blocks to generate halide-free ionic liquids or imidazolium salts and could be considered as latent catalysts<sup>2</sup>. The usual methods to produce these species are based on strong base deprotonation of imidazoliums followed by carbon dioxide quenching or reaction of imidazoles with dialkylcarbonate under high temperature and pressure<sup>3</sup>.



In this communication<sup>4</sup>, synthesis of various imidazolium carboxylates by electrochemical reduction of imidazolium salts in presence of CO<sub>2</sub> and by the common chemical routes will be presented. Contrary to the chemical pathways, the electrochemical method is mild, safe, simple, versatile, and environmentally benign (without organic and inorganic wastes if the supporting electrolyte is recycled). All methods provide pure carboxylate or hydrogenocarbonate compounds in good yields.

## REFERENCES

- [1] M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, Straightforward synthesis of donor-stabilised phosphonium adducts from imidazolium-2-carboxylate and their electronic properties, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007 (2007) 4877-4883.
- [2] M. Feroci, I. Chiarotto, S.V. Cipriotti, A. Inesi, On the reactivity and stability of electrogenerated N-heterocyclic carbene in parent 1-butyl-3-methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate: Formation and use of N-heterocyclic carbene-CO<sub>2</sub> adduct as latent catalyst, *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 95-101.
- [3] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R.D. Rogers, 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylate: the unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene-CO<sub>2</sub> adduct, *Chemical communications*, (2003) 28-29.
- [4] G. de Robillard, C.H. Devillers, D. Kunz, H. Cattedy, E. Digard, J. Andrieu, Electrochemical synthesis of imidazolium carboxylates, *Organic Letters*, 15 (2013) 4410-4413.

# Polytopic $\pi$ -extended dipyrrens for design of luminescent metal-organic frameworks

**Andrey Dubrovskiy<sup>a,b</sup>, Sergey Kobelev<sup>a,b</sup>, Yoann Rousselin<sup>b</sup>, Alla Lemeune<sup>b</sup>, Stephane Brandès<sup>b</sup> and Andrey Cheprakov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 119992, Moscow, Russia, avdubr@gmail.com

<sup>b</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université of Bourgogne (ICMUB), UMR CNRS 6302, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

Known since the 1920s, dipyrromethene (dipyrrens, dpm) have been used, especially over the past two decades, as tectons for the formation of homo- and hetero-metallic crystalline discrete and infinite architectures. The recently developed  $\pi$ -extended dipyrromethene ligands (DBDPM) shown to possess a unique ability to chelate divalent and trivalent metal ions ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ , rare earths, etc.) to afford strongly emissive complexes with fluorescence emission bands tunable in a broad range of 550-900 nm by varying the nature of annelated rings, substituents and metal ions.<sup>1</sup>

Synthetic protocols, involved for producing of DBDPMs even in multigram scale from readily available precursors, allow for facile modification of 5-*meso*-substituent of the ligand. In this work, we were able to synthesize a series of DBDPMs bearing a peripheral metal-donor group (**L1-L6**), which can serve as an additional coordinating site. Due to their polytopic nature, these ligands are expected to undergo the coordination-driven assembly in the presence of metal ions, resulting in formation of advanced fluorescent coordination polymers.

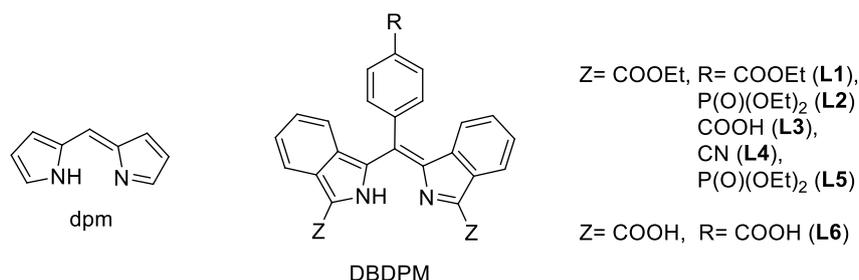


Figure 1. Structures of dipyrrens

For **L1** and **L2** bearing weak metal-donor groups, only formation of molecular complexes  $\text{ML}_2$  was observed for a number of metal ions ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ). According to X-ray diffraction data, the metal ions are coordinated only by the dipyrren moiety, thus the peripheral coordination centers are unoccupied. Being extremely stable, these complexes may be regarded and further employed as metallotectons for building homo- and heterometallic infinite architectures, which are of particular interest nowadays. Other synthetic approaches to coordination polymers are also discussed.

## REFERENCES

1. M. A. Filatov, A. Y. Lebedev, S. N. Mukhin, S. A. Vinogradov, A. V. Cheprakov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9552-9554.

# Décontamination par nanofiltration de solutions polluées par des ions métalliques

Anthony Efligenir

Institut UTINAM-Equipe NCM-Université de Franche-Comté-16 route de gray 25030 Besançon

[anthony.effligenir@edu.univ-fcomte.fr](mailto:anthony.effligenir@edu.univ-fcomte.fr)

Les métaux lourds sont de sérieux contaminants parce qu'ils sont persistants au niveau écologique et hautement toxique de par leur accumulation au niveau des tissus des organismes vivants. A cause de ces multiples problèmes, les nouvelles normes européennes sur la teneur en métaux lourds dans les effluents rejetés sont devenues plus contraignantes, obligeant les industriels à innover dans le traitement de leurs rejets. Les procédés de décontamination d'effluents industriels usés sont nombreux et variés. Parmi ceux-ci, les techniques membranaires, et plus particulièrement la nanofiltration, montrent des performances intéressantes.

Le travail présenté vise à étudier le traitement par nanofiltration [1] d'effluents issus d'ateliers de traitement de surface. Une membrane organique plane de seuil de coupure 150 Da a tout d'abord été testée avec des solutions synthétiques contenant six ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) à différentes concentrations (1 à 5 ppm) en présence ou non de sel ( $\text{NaCl}$ ). La filtration a été effectuée en mode tangentiel à des pressions comprises entre 3 et 25 bars. Les résultats obtenus montrent des taux de rejet supérieurs à 90% pour tous les ions, à pression et débit de circulation élevés. Nous avons également observé que la présence de sel diminue la rétention des ions. L'utilisation d'un modèle de transport montre que les effets stériques ne peuvent expliquer à eux seuls les performances obtenues. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'un effluent réel d'une entreprise franc-comtoise.

Cette première partie a été complétée par des tests éco-toxicologiques pour comparer la toxicité des solutions synthétiques et industrielles avant et après nanofiltration. Ces tests consistent à mettre des œufs d'escargot *helix Aspersa* [2] en contact avec les différentes solutions et à regarder le pourcentage d'éclosion. Un pourcentage d'éclosion élevé révèle une faible toxicité de l'échantillon. Ces tests montrent que la toxicité des solutions synthétiques avant traitement dépend de la concentration en ion métallique. Plus celle-ci est élevée, plus la toxicité est grande. Après nanofiltration, la toxicité des solutions synthétiques est très fortement diminuée quelle que soit la concentration. Pour l'effluent industriel, les tests éco-toxicologiques montrent un abattement de la toxicité après traitement beaucoup moins important que pour les solutions synthétiques malgré des taux de rejet similaires. Cette toxicité résiduelle après traitement est probablement due à la présence de substances organiques toxiques non retenues par la membrane.

## Références

[1] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination* 315 (2013) 2-17.

[2] C. Druart, R. Scheifler, A. de Vaufleury, Towards the development of an embryotoxicity bioassay with terrestrial snails: Screening approach for cadmium and pesticides. *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 26-33.

# SYNTHESIS OF BUILDING BLOCKS FOR DYNAMIC COMBINATORIAL CHEMISTRY BASED ON DISULFIDE BOND FORMATION

**Oldrich Hudecek**,<sup>1,2</sup> **Pavel Lhotak**,<sup>2</sup> **Jean-Claude Chambron**,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, ICMUB, Equipe StéréochIM, UMR CNRS 6302,  
9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France

<sup>2</sup> Institute of Chemical Technology Prague (ICTP), Technická 5, Praha 6, 16628, Czech Republic

[hudecek1@vscht.cz](mailto:hudecek1@vscht.cz)

Dynamic combinatorial chemistry (DCC)<sup>1</sup> is a modern and rapidly developing way to synthesise and discover novel types of efficient receptors. In DCC, building blocks are connected to each other through reversible covalent bonds and they form a mixture of completely interconvertible members called dynamic combinatorial library (DCL). These networks are fully adaptable to an external stimuli (some guest or template), thus allowing the preparation of highly selective receptors. Such structures are often very complicated and unavailable by classical synthetic approach.

Calix[4]arenes,<sup>2</sup> due to their 3D-tunable shape, are widely used for construction of different kinds of supramolecular receptors and their chemistry has been highly explored within the three past decades. Surprisingly, until nowadays, these building blocks have never been used in DCC. The utilisation of calixarene scaffold for the formation of dynamic combinatorial libraries could bring some novel and interesting results.

Here, we report two strategies for the synthesis of calix[4]arenes bearing two or four sulfanyl groups attached on the upper-rim of the skeleton. Such derivatives can reversibly form a disulfide bonds<sup>3</sup> under basic conditions, what makes them suitable for the application in DCC. Due to the cavity of the macrocycle and the possibility of introduction of some functional groups, these systems can be responsive for a variety of external guests (anions, cations or even neutral molecules) providing a novel kind of supramolecular receptors.

## REFERENCES

- [1] Jianwei, Li.; Nowak, P.; Otto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9222–9239.
- [2] Gutsche, C. D. In *Calixarenes An Introduction, 2<sup>nd</sup> Edition; Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. F., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**.
- [3] (a) Au-Yeng, H. Y.; Pantos, G. D.; Sanders, J. K. M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1257–1268. (b) Brégier, F.; Lavallo, J.; Chambron, J.-C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2666–2671.

## FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES POUR UN MEILLEUR CIBLAGE DE LA RADIOTHERAPIE

**Gloria Jimenez Sanchez<sup>1</sup>, Penelope Bouziotis<sup>2</sup>, Gautier Laurent<sup>1</sup>, Rana Bazzi<sup>1</sup>, Frédéric Boschetti<sup>3</sup>,  
Pascal Perriat<sup>4</sup>, Olivier Tillement<sup>5</sup>, Franck Denat<sup>6</sup>, Géraldine Le Duc<sup>7</sup>, Stéphane Roux<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS-Université de Franche-Comté, Besançon

<sup>2</sup> N.C.S.R. "Demokritos", Radiochemical Studies Laboratory, Athens, Greece

<sup>3</sup> CheMatech SAS, Dijon

<sup>4</sup> MATEIS, UMR 5510 CNRS – INSA de Lyon, Villeurbanne

<sup>5</sup> LPCML, UMR 5620 CNRS – Université de Lyon, Villeurbanne

<sup>6</sup> ICMUB, UMR 5260 CNRS- Université de Bourgogne, Dijon

<sup>7</sup> ID17 Biomedical Beamline, ESRF, Grenoble

[gloria.jimenez\\_sanchez@univ-fcomte.fr](mailto:gloria.jimenez_sanchez@univ-fcomte.fr), [stephane.roux@univ-fcomte.fr](mailto:stephane.roux@univ-fcomte.fr)

Bien que la radiothérapie soit très utilisée, seule ou en association avec la chirurgie et la chimiothérapie, pour le traitement des tumeurs cérébrales, son efficacité est limitée par son manque de sélectivité. En effet la composition chimique des cellules cancéreuses est trop peu distincte de celle des cellules normales pour observer une différence d'absorption des rayons ionisants (X ou  $\gamma$ ). Il en résulte que la dose appliquée n'est pas suffisamment importante pour détruire la tumeur. Mais elle est malheureusement trop forte pour les tissus sains qui peuvent être altérés lors de l'irradiation.

Pour augmenter la spécificité de la radiothérapie, il a été proposé de cibler la tumeur à traiter par des agents radiosensibilisants. Ces agents sont caractérisés par leur propension à absorber le rayonnement ionisant en raison de la présence en leur sein d'éléments à numéro atomique (Z) élevé. L'absorption préférentielle du rayonnement thérapeutique devrait aboutir à une destruction plus efficace de la tumeur tout en garantissant la préservation des tissus sains à condition d'accumuler ces agents radiosensibilisants uniquement dans la tumeur.

L'équipe NCM d'UTINAM a montré dans le cadre d'une collaboration pluridisciplinaire que les nanoparticules d'or Au@DTDTPA-M (M : Gd<sup>3+</sup> ou radioisotope) permettaient d'améliorer la survie des rats porteurs de gliosarcome 9L dans le cerveau après traitement par radiothérapie. Le ciblage passif des tumeurs révélé par imagerie par résonance magnétique (IRM) du fait de la présence de Gd<sup>3+</sup> dans la couche organique DTDTPA a permis d'exploiter au mieux l'effet radiosensibilisant des nanoparticules Au@DTDTPA-M.<sup>1</sup>

Les résultats préliminaires obtenus sont très encourageants car ils montrent qu'il est possible d'améliorer la survie d'animaux porteurs de tumeurs très agressives et radiorésistantes (gliosarcome 9L) dans un organe excessivement radiosensible (cerveau). Il ressort de cette étude que le contrôle de la biodistribution (suivie par IRM si M=Gd<sup>3+</sup> ou par imagerie nucléaire si M = <sup>99m</sup>Tc, <sup>111</sup>In, <sup>68</sup>Ga) est un paramètre essentiel pour la réussite du traitement (destruction de la tumeur sans effet secondaire indésirable). Cependant, il semble possible d'améliorer l'effet sur la survie des animaux en fonctionnalisant les nanoparticules par des peptides qui présentent une forte affinité pour des récepteurs membranaires surexprimés par les cellules des vaisseaux sanguins irriguant les tumeurs. Il en résulterait alors une accumulation plus durable des nanoparticules dans la zone tumorale qui devrait se solder par un accroissement bénéfique de la différence entre les teneurs en particules dans la tumeur et dans les tissus sains environnants. Nos premiers essais de fonctionnalisation ont montré qu'il est possible d'augmenter la quantité de nanoparticules dans la tumeur.

---

<sup>1</sup>I. Miladi *et al.*, "The In Vivo Radiosensitizing Effect of Gold Nanoparticles Based MRI Contrast Agents" *Small* **2014**, 10, 1116-1124.

# REALISATION DE COMPOSITES CERAMIQUE/METAL ELABORES PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

**Clémentine MADEC**<sup>1</sup>, **Frédéric BERNARD**<sup>2</sup>, **Sophie LE GALLET**<sup>2</sup>, **Eric PETITPAS**<sup>1</sup>, **Daniel VALLEE**<sup>1</sup>,  
**Bruno SALESSE**<sup>3</sup> et **François BARTHELEMY**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> NEXTER SYSTEMS, 11 allée des Marronniers, 7802, Versailles Satory

<sup>2</sup> LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE UMR 6303 CNRS-UB,

9 avenue Alain Savary, BP47870, 21078 Dijon

<sup>3</sup> NEXTER SYSTEMS, 7 route de Guerry, 18023 Bourges

<sup>4</sup> DIRECTION GENERALE POUR L'ARMEMENT, rocade est-échangeur de Guerry, 18000 Bourges

Pour faire face aux menaces sans cesse grandissantes des théâtres militaires, les protections balistiques font l'objet de perpétuels développements. L'objectif de l'étude vise à améliorer les performances balistiques des protections, généralement en céramique et donc fragiles, par l'apport d'un métal ductile en face arrière pour renforcer la céramique. Cet assemblage céramique/métal est étudié avec le procédé Spark Plasma Sintering. Cette technique permet la consolidation et l'assemblage de tous types de matériaux : métaux, céramiques et polymères. Elle permet notamment de réaliser des matériaux à gradient de fonction, avec des constituants présentant des températures de frittage très différentes.

L'élaboration de tels matériaux est complexe ; lors des cycles du chauffage et de refroidissement, les différences de retrait, de coefficients de dilatation et de conductivités thermiques (voire électriques) entre la céramique et le métal génèrent des contraintes qui fragilisent l'interface et/ou la céramique. La céramique la plus utilisée en protection balistique étant l'alumine, le but de l'étude est dans un premier temps de trouver des combinaisons alumine-métal assurant l'obtention d'un assemblage intègre. Un des métaux retenus pour cette étude est le titane car il est léger, présente un coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine et se fritte dans la même gamme de température.

Le cofrittage du métal et de la céramique conduit à une bonne adhésion du métal, mais à un endommagement de la céramique.

Une solution étudiée est d'introduire des intercalaires sous la forme de composites alumine/métal, le métal pouvant être le titane ou un autre composé tel que le nickel.

Le comportement au frittage de ces composites alumine/métal est étudié en vue de déterminer l'influence de leurs compositions et de leurs épaisseurs sur l'adhésion ou l'endommagement de l'assemblage.

# EFFET D'UNE IRRADIATION ULTRASONORE SUR LES PROPRIETES D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE D'ARGENT

Aymeric NEVERS

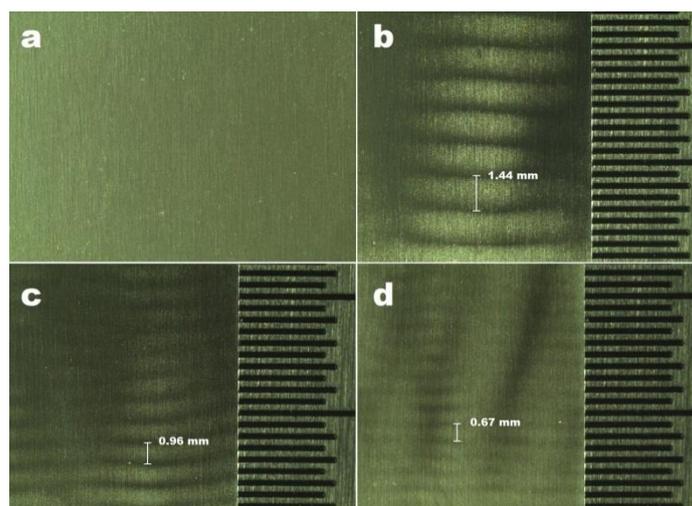
Institut UTINAM UMR CNRS 6213  
Equipe Sonochimie Réactivité des Surfaces  
IUT de Besançon-Vesoul - Département Chimie  
30, avenue de l'Observatoire - BP 1559  
25009 BESANCON Cedex

[aymeric.nevers@edu.univ-fcomte.fr](mailto:aymeric.nevers@edu.univ-fcomte.fr)

Les revêtements métalliques représentent une part importante dans l'industrie du traitement de surface et concernent des secteurs clés de l'industrie tel que la bijouterie, l'automobile et l'aéronautique. Dans une constante recherche d'amélioration de la qualité des revêtements, les ultrasons peuvent devenir une solution d'avenir. Des travaux précédents <sup>[1-4]</sup> ont ainsi montré que les propriétés des revêtements peuvent être améliorées par l'utilisation des ultrasons.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'effet d'un champ ultrasonore de haute fréquence sur l'électrodéposition de l'argent. Les revêtements obtenus montrent une alternance de zones mates et brillantes (figure 1). La distance séparant deux zones identiques étant égale à une demi-longueur d'onde <sup>[5]</sup> Les propriétés de ces zones ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

(1)



**Figure 1** : Photographies des revêtements: a) Conditions silencieuses; b) Ultrasons , 575kHz; c) US, 856kHz, d) US, 1135kHz

## REFERENCES

- [1] C.T. Walker, R. Walker, *Electrodepos. Surf. Treat.* 1: 457–469. **1973**
- [2] J.A.D. Jensen, P. Pocwiardowski, P.O.Å. Persson, L. Hultman, P. Møller, *Chem. Phys. Lett.* 368: 732–737. **2003**
- [3] T. Ohsaka, M. Isaka, K. Hirano, T. Ohishi, *Ultrason. Sonochem.* 15: 283–288. **2008**
- [4] A. Mallik, A.K.S. Bankoti, B.C. Ray , *Russ. J. Electrochem.* 49: 131–137. **2013**
- [5] F. Touyeras, J.Y. Hihn, X. Bourgoïn, B. Jacques, L. Hallez, V. Branger, *Ultrason. Sonochem.* 12: 13–19.

# MA-NOTA ET MA-NOTMP : NOUVEAUX AGENTS CHELATANTS BIFONCTIONNELS POUR LA COORDINATION DU $^{64}\text{Cu}$ ET $^{68}\text{Ga}$ .

Sophie POTY

ICMUB (UMR CNRS 6302), 9 Av. Alain Savary, BP 47870 21000 Dijon cedex - France.

[sophie.poty@u-bourgogne.fr](mailto:sophie.poty@u-bourgogne.fr)

L'imagerie radioisotopique (TEP, TEMP) tient une place majeure au sein de l'imagerie moléculaire. Elle fait appel à l'utilisation de radioéléments tels que  $^{18}\text{F}$  et  $^{11}\text{C}$ . Les radiométaux ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{68/67}\text{Ga}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{89}\text{Zr}$ ,...), qui suscitent un intérêt croissant, nécessitent l'utilisation de molécules chélatantes optimisées. En effet, l'agent chélatant est un composé fondamental d'un radiopharmaceutique, [1] il doit permettre une radioméallation efficace, et les complexes résultants doivent être très stables dans le but d'éviter les réactions de transméallation et transchélation *in vivo*. Les polyazacycloalcanes sont d'excellents agents chélatants pour la plupart des radiométaux ciblés en imagerie. [2] De nombreux agents bifonctionnelschélatants (BFC) à base de ces macrocycles ont ainsi été développés, en variant la taille du macrocycle, la nature des bras coordinants, ainsi que la fonction permettant l'accroche du BFC sur un vecteur biologique (anticorps, peptide,...).

Le travail présenté ici porte sur la synthèse et l'étude de nouveaux dérivés à base d'un polyazamacrocycle C-fonctionnalisé, le 2-aminométhylène-1,4,7-triazacyclononane (MA-TACN). La synthèse des dérivés porteurs de bras acide acétique (MA-NOTA) et méthylène(méthylphosphinacide) (MA-NOTMP) est présentée ainsi que la fonctionnalisation par un groupement isothiocyanate en vue d'une bioconjugaison. Ces deux nouveaux BFCs ont été couplés à un octapeptide agoniste des récepteurs à la bombésine qui contient la séquence minimale requise pour une forte affinité au GRP-R, NMB-R et BRS-3 (récepteurs couplés aux protéines G surexprimés dans une grande variété de cellules tumorales). Des méallations avec du gallium ont été réalisées pour obtenir les modèles des radiotraceurs potentiels et des études d'affinités sont en cours sur les dérivés métallés et non métallés.

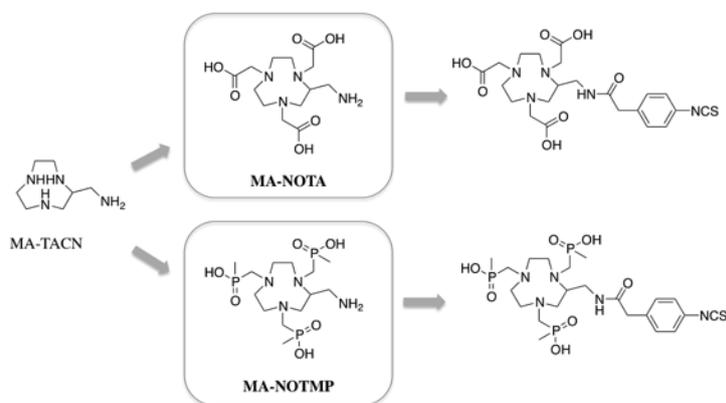


Figure 1: Représentation des nouveaux BFCs.

Une étude de radiomarquage au  $^{68}\text{Ga}$  a été réalisée sur le ligand MA-NOTMP en fonction de la température, de la concentration et du pH. Notre ligand montre des propriétés de radiomarquage améliorées par rapport au standard pour la méallation au  $\text{Ga}^{3+}$ , le NOTA. De plus, le MA-NOTMP peut être radiomarqué au  $^{68}\text{Ga}$  à des pH compris entre 1.5 et 3.5 et ce même à température ambiante.

## REFERENCES

- [1] M. Fani, L. Del Pozzo, H. R. Maecke, *J. Nucl. Med.* **2011**, 52, 1110.
- [2] E. W. Price, C. Orwig, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 260.

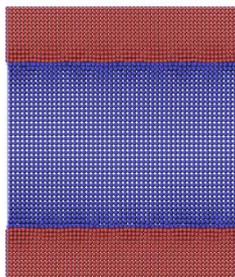
## B2-NiAl nucleation on solid (Ni)– liquid (NiAl) interface

Vladyslav Turlo

Laboratoire ICB, 9 av. Alain Savary BP 47870, 21000, Dijon

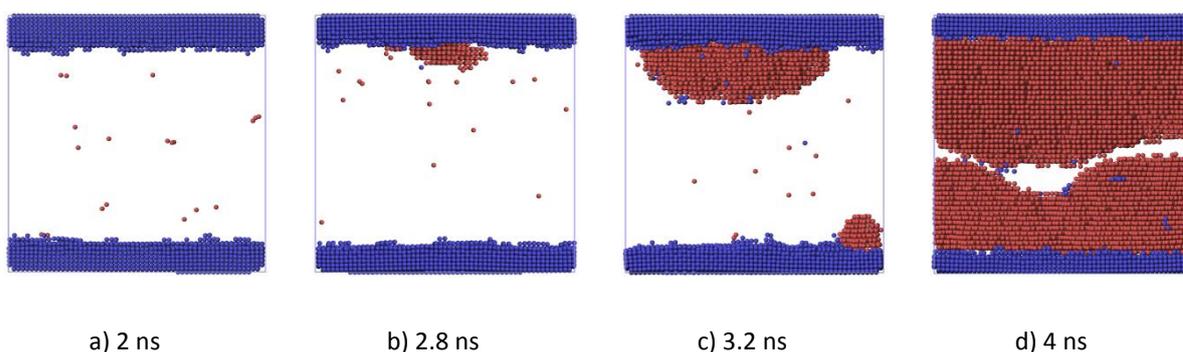
[vladyslav.turlo@u-bourgogne.fr](mailto:vladyslav.turlo@u-bourgogne.fr)

To model the mixing in multi-layered Ni-Al reactive foils, a simplified Ni-Al-Ni geometry was selected (see Figure 1). Molecular dynamics simulations were performed with the embedded-atom method (EAM) potential developed by Mishin *et al.* [1]. The MD simulation is conducted by using LAMMPS software package [2].



**Figure 1:** Initial sample :one layer of Al (atoms colored in blue) between two layers of Ni (red)

The system is made of one layer of Al (36 atomic planes, 45 000 atoms) in between two layers of 13 atomic planes each (45 414 atoms). Pure metals are both in FCC configuration and the interface orientation is (001). First, energy minimization has been performed with molecular statics during 20 ps. The simulation is then carried out in the NPT ensemble (constant number of atoms, constant temperature and constant pressure) during 20 ns. To follow the evolution of the system at the microscopic level, the local atomic order (BCC, FCC, HCP, ICO or unknown) is calculated by using a procedure based on the approach proposed by Ackland [3]. This procedure based on the angles between the atoms was improved to study our reactive systems. That is, we also computed the number of atoms with the same type at a distance less than 0.3 nm. If a central BCC (or FCC) atom has more than 7 neighbors, then it is characterized as BCC (or FCC). All other types were switched to unknown. After this procedure, the nucleation of the new phase can be followed as shown on Figure 2. This process includes main 3 stages: waiting for undercritical nucleus (Figure 2a and 2b), growth of undercritical nucleus (Figure 2c) and diffusion through new phase (Figure 2d).



**Figure 2:** Time evolution of the system at 1350 K using modified Ackland method. Blue atoms are FCC and red atoms are BCC. Unknown, HCP and ICO atoms are not displayed.

### REFERENCES

- [1] G. P. P. Pun and Y. Mishin, *Phil. Mag.* 89, 3245 (2009)
- [2] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117, 1 (1995)
- [3] G. J. Ackland, A. P. Jones, *Phys. Rev. B* 73, 054104 (2006).

# Réactivité de CuI et CuBr envers des ligands monothioéthers symétriques RSR et dissymétriques RSR'. Du cluster moléculaire au polymère de coordination d'halogénure de cuivre(I).

**Antony Lapprand<sup>‡</sup>, Michael Knorr<sup>‡</sup>, Pierre D. Harvey<sup>†</sup>**

<sup>‡</sup>Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Equipe MSS (Matériaux et Surfaces Structurés) Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030, Besançon

<sup>†</sup>Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada J1K 2R

antony\_lapprand@hotmail.com

L'intérêt autour de l'étude de complexes d'halogénure de cuivre(I)/thioéther a commencé dans les années soixante-dix et a été motivée en partie par le fait que les interactions Cu - S se produisent naturellement dans plusieurs systèmes biologiques.<sup>[1]</sup>

Le premier rapport faisant état de la préparation d'un sel CuX réagissant avec un ligand monothioéther RSR a été écrit par Potenza *et al.*<sup>[2]</sup> La synthèse de plusieurs sels CuX ayant réagit avec Et<sub>2</sub>S pour donner des polymères de coordinations dont les propriétés structurales y est décrite. Le polymère issu de l'utilisation de CuI présente des propriétés de luminescence.

Intrigué par la richesse structurale et les propriétés photophysiques intéressantes de ces adduits de CuX • RSR, nous avons étendu notre enquête sur la complexation d'autres monothioéthers aliphatiques symétriques et dissymétriques telles que SME<sub>2</sub>, SPr<sub>2</sub>, MeSEt, MeSPr, et EtSPr. Nous présenterons ici une étude de l'impact des substituants alkyles, de la nature de l'halogénure (Br<sup>-</sup> vs I<sup>-</sup>) et du solvant sur l'architecture et les propriétés photophysiques de nouveaux composés. Dans certains cas, les motifs structurels obtenus sont sans précédent (un MOF 2D pentanucléaire<sup>[3]</sup> de [(Cu<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>)(μ<sub>2</sub>-MeSPr)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>) où dans d'autres des clusters discrets Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> liquides à température pièce.

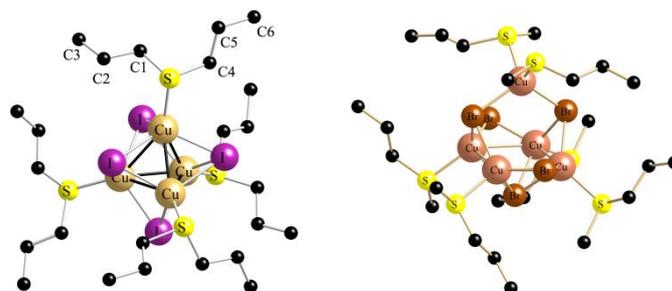


Figure : Le composé [(Pr<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>{Cu<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>4</sub>}] (gauche) est liquide à Tamb. Vue du cluster Cu<sub>5</sub>Br<sub>5</sub> (droite).

## REFERENCES

- [1] a) Kaim, W.; Rall, J. *Angew. Chem., Internat. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43. (b) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239. (c) Rorabacher, D. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651.
- [2] Filippo, J. S.; Zyontz, L. E.; Potenza, J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1667
- [3] Lapprand, Antony; Bonnot, Antoine; Knorr, Michael; Rousselin, Youann; Kubicki, Marek M.; Fortin, Daniel; Harvey, Pierre D. *Chem Com*, 49,78, **2013**, 8848.



**COMMUNICATIONS ORALES  
DE PHYSIQUE**

**27 mai 2014**

*Bâtiment Propédeutique, Amphithéâtre Jacquemain*

**PROGRAMME DES COMMUNICATIONS ORALES**  
**Journée des doctorants de Physique – 27 mai**  
*Bâtiment Propédeutique, Amphithéâtre Jacquemain*

*Chaque communicant dispose de 20 minutes, discussion comprise.*

**8h15** : Accueil des participants.

**8h45-9h00** : Mot du Président de la SCF section Bourgogne/Franche-Comté.

**9h00 – 10h00** : *Communications orales, session 1*  
*Président de session : Pierre JOUBERT*

**CO1 - 9h00 – Thibault BRULÉ**

Sorting of enhanced reference Raman spectra of single amino acid

**CO2 - 9h20 – Levon CHAKHMAKHCHYAN**

An efficient compact entanglement distillation protocol using realistic quantum memories

**CO3 - 9h40 – Marie-Maxime MENNEMANTEUIL**

Pre-determination of the gap location on an electromigrated gold nanowire by nonlinear optical imaging

**10h00 – 11h00** : **Pause / Session Poster 1**

**11h00 – 12h00** : *Communications orales, session 2*  
*Président de session : Frédéric Chaussard*

**CO4 - 11h00 – Maud LOUVIOT**

Méthane hypersonique sondé par spectroscopie CRD

**CO5 - 11h20 – David WENDLAND**

Path integral Monte Carlo calculations of internal partition functions for composite particles in quantum plasmas

**CO6 – 11H40 – Gang XU**

Vers une tubulence d'ondes optiques en présence d'interaction à longue portée

**12h15** : Déjeuner

**14h00 – 15h30** : *Communications orales, session 3*  
*Président de session : Jeanna Buldyreva*

**CO7 - 14h00 – Dominique COTTON**

Etude de formation d'hémicarbure de tantale ( $Ta_2C$ ) par l'intermédiaire d'un procédé de cémentation sous pression réduite

**CO8 - 14h20 – Benoit FRISQUET**

Breather géant dans les fibres optiques

**CO9 - 14h40 – Ali DIB MOHAMAD**

The formation of Uranus and Neptune on the Co iceline

**CO10 - 15h00 – Nicolas BOUQUET**

Etude des propriétés de surface pour la réalisation de joints soudé par diffusion : Application aux échangeurs de chaleur compacts

**15h30 – 16h45 : Pause / Session Poster 2**

**16h45 : Délibération du jury**

**17h15 : Remise des prix des communications orales et par affiches.**



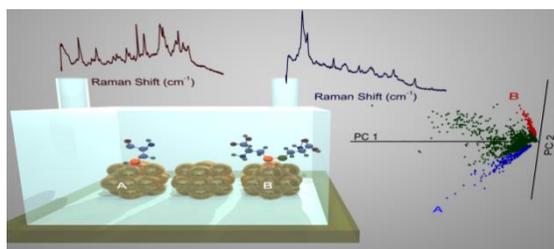
# SORTING OF ENHANCED REFERENCE RAMAN SPECTRA OF SINGLE AMINO ACID

Thibault Brulé

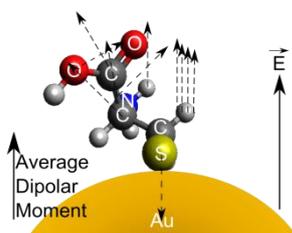
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, 21078 Dijon cedex, France

Thibault.brulé@u-bourgogne.fr

In this contribution, we report the identification of the principal reference spectra of single cysteine. This identification requires a complete experimental approach able to acquire surface-enhanced Raman spectra of single amino acid. To that purpose, we design an active SERS template based on surfactant-less Chebyshev particle operating in a microfluidic platform. It is shown that the principal component analysis of the fluctuating spectra can sort the reference spectra of Cysteine. It was found that the assignment of Raman bands brings new insight into the selection rules induced by the orientation of the molecular vibration towards the electric field linearly polarized perpendicularly to the surface. Based on a surfactant-less gold nanoparticles substrate coupled with a microfluidic platform, we study the cysteine-gold interaction with a Dynamic Surface Enhanced Raman Spectroscopy setup developed on an inverted confocal microscope [1]. Spectral and temporal fluctuations are so highlighted. All spectra are spectrally sorted by a statistical method: the Principal Components Analysis. Two main spectra are also differentiated. Each of them is associated to a specific chemical configuration of cysteine interacting with the gold nanoparticles and a specific SERS spectrum, as presented on Figure 1. The assignment of the Raman bands enables a better understanding of the cysteine-gold interaction. In fact, associating a dipolar moment to each specific band, we are able to associate an average dipolar moment of the molecule in interaction with gold. And this moment is aligned with the electromagnetic field, as predict in 1985 by Moskovits [2] (see Figure 2).



**Figure 1** Schematic representation of the experiment showing the coupling of the microfluidic platform with the gold nanoparticles deposited on a glass substrate and presentation of the PCA results.



**Figure 2** Schematic representation of the dipolar moments associate to the adsorption of single cysteine on a gold nanoparticle under the electromagnetic field influence.

## REFERENCES

- [1] J. Margueritat, A. Bouhelier, L. Markey, G. Colas des Francs, A. Dereux, S. Lau-Truong, J. Grand, G. Levi, N. Felidj, J. Aubard, E. Finot, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, **116**, 26919-26923
- [2] M. Moskovits, *Review of Modern Physics*, 1985, **57**, 783-82

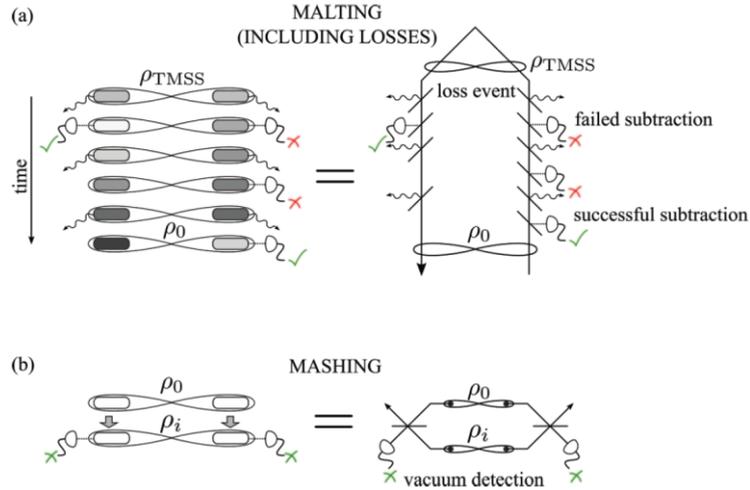
# AN EFFICIENT COMPACT ENTANGLEMENT DISTILLATION PROTOCOL USING REALISTIC QUANTUM MEMORIES

Levon Chakhmakhchyan

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303 Université de Bourgogne, 21078 Dijon Cedex, France,  
Institute for Physical Research, National Academy of Sciences of Armenia, 0203 Ashtarak-2, Armenia

[levon.chakhmakhchyan@u-bourgogne.fr](mailto:levon.chakhmakhchyan@u-bourgogne.fr)

We adopt the beam splitter model for losses to analyse the performance of a recent compact continuous-variable entanglement distillation protocol [1] implemented using realistic quantum memories. We show that the decoherence undergone by a two-mode squeezed state while stored in a quantum memory can strongly modify the results of the preparatory step of the protocol [2]. We find that the well-known method for locally increasing entanglement, phonon subtraction [3], may not result in entanglement gain when losses are taken into account. Thus, we investigate the critical number  $m_c$  of phonon subtraction attempts from the matter modes of the quantum memory. If the initial state is not de-Gaussified within  $m_c$  attempts, the protocol should be restarted to obtain any entanglement increase. Moreover, the condition  $m_c$  implies an additional constraint on the subtraction beam splitter interaction transmissivity: it should be about 50% for a wide range of protocol parameters. Additionally, we consider the average entanglement rate and show that its higher values can be achieved by increasing the subtraction beam splitter interaction transmissivity. We conclude that the compact distillation protocol with the practical constraints coming from realistic quantum memories allows a feasible experimental realization within existing technologies.



**Figure 1:** Compact continuous variable entanglement distillation protocol. (a) Preparatory (malting) step with losses. The initial two-mode squeezed state  $\rho_{TMSS}$  undergoes phonon subtraction attempts (achieved by sending in weak control pulses, which implement the beam splitter interaction, and by detecting the emission of a photon at the output), with interstitial loss events (modeled by a beam splitter model for losses). The state is considered to be ready (malted), when phonons have been retrieved from both modes. The left hand side shows the scheme with memories, and the right hand side shows the all-optical analog. (b) Iterative distillation procedure (mashing step). At the  $i^{\text{th}}$  iteration of the mashing step a state  $\rho_0$ , obtained through the preparatory step, is mapped into the memories containing the state  $\rho_i$ , with vacuum detected in the transmitted modes. This is equivalent to the all-optical scheme shown on the right, where the states are interfered on beam splitters with subsequent vacuum detection.

## REFERENCES

- [1] A. Datta, L. Zhang, J. Nunn, et al., Phys. Rev. Lett. 108, 060502 (2012).
- [2] L. Chakhmakhchyan, S. Guerin, J. Nunn, and A. Datta, Phys. Rev. A 88, 042312 (2013).
- [3] H. Takahashi, J. S. Neergaard-Nielsen, M. Takeuchi, et al., Nat. Photon. 4, 178 (2010).

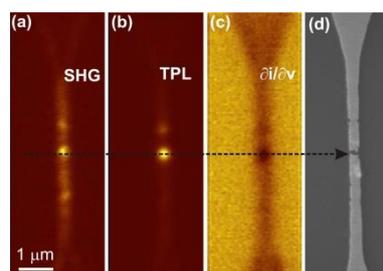
# PRE-DETERMINATION OF THE GAP LOCATION ON AN ELECTROMIGRATED GOLD NANOWIRE BY NONLINEAR OPTICAL IMAGING

**M.-M. Mennemanteuil, J. Dellinger, A. Bouhelier.**

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303, Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21000 Dijon.*

[marie-maxime.mennemanteuil@u-bourgogne.fr](mailto:marie-maxime.mennemanteuil@u-bourgogne.fr)

Molecular-scale gaps are essential for engineering the response of advanced plasmonics devices. Trapping and sensing at the nanoscale, enhancing weak nonlinear optical processes, or accessing the quantum regime are recently emerging because electromagnetic fields can be confined to extremely small gaps. We describe a new method for nanoscale information processing based on a reversible transduction between electron and a photon using optical gap antennas. Our concept provides a novel approach where the light source and the detector are integrated into a single metallic structure. At the core of the design is an atomic-scale tunnel gap whereby optical rectification or inelastic tunneling can reciprocally mix photons and electrons. The fabrication of such gap remains challenging by standard top-down approaches. Instead, we rely on the controlled electromigration of contacted gold antennas to create molecular-scale gap. Electromigration usually tends to produce failing point stochastically distributed at current-crowding structural defects placed along the contacts. This is drastically hampering a subsequent structuration of the electromagnetic response of the gap. To pre-determine the location of the tunneling gap and engineer its optical response with parasitic elements, we developed an innovative imaging technique to identify the position of the gap before it is formed. Our approach relies at evaluated second-order nonlinear properties of the nanowire antenna and correlates them to its electron transport characteristics. The change of the antenna morphology during the electromigration process is spatially followed by recording the second harmonic generation (SHG), two-photon luminescence (TPL), and the differential conductance  $\partial i/\partial v$  dictating the electronic transport. Local defects along the nanowire are generating enhanced nonlinear responses that are correlated with a reduced differential conductance. Figure 1 shows a spatial distribution of the SHG along the nanowire and the simultaneously acquired  $\partial i/\partial v$  map. The defects act as local sources of SHG and as entry gates for the dissipation of the laser energy, providing thus a contrast mechanism to spatially maps the potential rupturing points. We found that the location of the largest conductance minima is always leading to the formation of a gap. In Fig. 1, the arrow points the location of the future nanoscale gap. This imaging protocol is a necessary step for controlling the electromagnetic environment of the gap by a subsequent structuring of the location that will lead to a tunneling barrier.



**Figure 1:** (a) Second harmonic signal generated by the gold nanowire. (b) Two-photon luminescence signal generated by the gold nanowire. Strong nonlinear responses are associated with structural defects. (c) Simultaneously recorded  $\partial i/\partial v$  map. The conductance is minimal when the laser is focused on a structural defect. (d) SEM image of the gold nanowire after electromigration.

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Program FP7/2007–2013 Grant Agreement no 306772.

# METHANE HYPERSONIQUE SONDE PAR SPECTROSCOPIE CRD.

Maud Louviot

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, France

[Maud.louviot@u-bourgogne.fr](mailto:Maud.louviot@u-bourgogne.fr)

Le nouveau dispositif de spectroscopie d'absorption par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS), destiné à l'étude de jets gazeux en détente hypersonique, a récemment porté ses fruits à l'Institut de Physique de Rennes (IPR). L'expérience a consisté à chauffer à très haute température ( $\sim 2000$  K), avec la source haute enthalpie développée à l'IPR [1], un mélange d'argon et de monoxyde de carbone (CO), puis d'argon et de méthane ( $\text{CH}_4$ ), contenu dans un réservoir à haute pression ( $\sim 1000$  Torr). Ce réservoir étant couplé à une chambre basse pression ( $\sim 0.09$  Torr), une expansion hypersonique de gaz de méthane (ou de CO) a été produite. Des spectres haute résolution du méthane, ont ainsi été enregistrés dans la région  $[5920-6030] \text{ cm}^{-1}$  - correspondant à la tétradécade de  $\text{CH}_4$  - grâce au spectromètre CRD développé par l'équipe LAME du laboratoire LIPhy de Grenoble et placé perpendiculairement à l'axe de la détente.

L'analyse précise des raies du CO a d'abord permis de préciser les différents paramètres de la détente : températures translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle, concentrations des gaz froid et chaud. Un des résultats les plus marquants est la mise en évidence d'un très fort déséquilibre thermodynamique du CO avec une température rotationnelle de 7 K et une température vibrationnelle de 2000 K, confirmant la faible relaxation vibrationnelle des molécules dans une détente de type jet libre. Les paramètres déterminés à partir du CO ont fourni un point de départ pour la simulation du spectre du méthane. Ils ont été ajustés, *a posteriori*, afin de reproduire les résultats expérimentaux. La simulation a été calculée à partir de la liste de raie HITRAN 2012 [2], pour les bandes froides (Tetradecad-GS), et celle fournie à partir d'un calcul variationnel, par le laboratoire GSMA de l'Université de Reims, pour les bandes chaudes (Icosad-Dyad). Nous obtenons, *in fine*, une température vibrationnelle de 750 K et une température rotationnelle de 13 K. La simplification rotationnelle des bandes rovibrationnelles s'avère particulièrement utile pour un recensement et une analyse rapide des bandes chaudes du spectre.

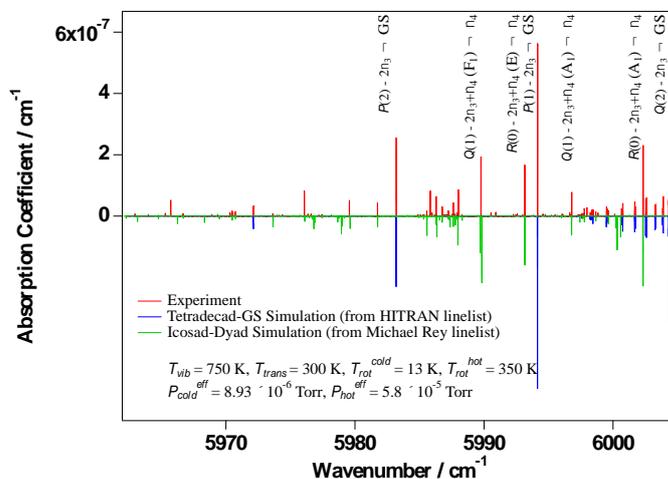


Figure 1 : Détail des spectres CRDS en jet, expérimental et simulé, de la tétradécade du méthane.

## REFERENCES

- [1] J. F. M. Thiévin *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **109**, 2027-2036 (2008)
- [2] L. R. Brown *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **130**, 201-219 (2013)
- [3] M. Rey *et al.*, *Phys.Chem. Chem. Phys.* **15**, 10049 (2013)

# PATH INTEGRAL MONTE CARLO CALCULATIONS OF INTERNAL PARTITION FUNCTIONS FOR COMPOSITE PARTICLES IN QUANTUM PLASMAS.

**David Wendland<sup>1,2</sup> A. Alastuey<sup>2</sup>, V. Ballenegger<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institut UTINAM, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon, France*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Physique, ENS Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France*

david.wendland@ens-lyon.fr

The study of the thermodynamics of a quantum Coulomb system made with nuclei and electrons is motivated not only by its theoretical interest but also by a wide range of applications, especially in astrophysics where very precise equations of state (EOS) are needed, for instance in heliosismology.

Common chemical approaches assume preformed constituents and employ effective potentials and ad-hoc regularizations of divergent internal partition functions of the composite particles[1]. We aim instead for a first-principles description of the hydrogen-helium mixture made up of electrons, protons and  $\alpha$ -nuclei interacting via the Coulomb potential, in a diluted but nevertheless strongly coupled low-temperature regime where a significant fraction of charges is bound into atoms, ions or molecules. Our approach is based on the screened cluster representation, which allows to treat all screening, recombination and interaction phenomena in a consistent way[2]. In a low-density and low-temperature regime, the scaled low temperature (SLT) expansion of the EOS has been derived for the pure hydrogen system, which rigorously extends the validity domain of the usual virial expansion into the partially or fully recombined atomic phase[3,4]. The SLT expansion of the EOS for pure hydrogen, and its extension to the hydrogen-helium mixture, involve temperature-dependent quantities, representing internal partition functions in the vacuum of the corresponding composite particles ( $H$ ,  $H_2^+$ ,  $He$ ,...). Those cluster partition functions are finite thanks to truncation inherited from screening. We use the path integral representation and Monte Carlo techniques to compute numerically three-body partition functions.

Efficient Monte Carlo sampling of those functions is achieved, even at quite low temperatures, thanks to the introduction of a simple importance sampling function that mimics the exact two-body density matrix[5]. An excellent agreement is found with the available analytic expressions for two-body clusters. We compare also our results with phenomenological partition functions for ions  $H^-$  and  $H_2^+$  derived elsewhere[4].

## REFERENCES

- [1] D. Saumon et G. Chabrier, *Phys. Rev. A* **46**: 2084 (1992).
- [2] A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu and P. A. Martin, *J. Stat. Phys.* **113**: 455-503 (2003).
- [3] A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, and P. A. Martin, *J. Stat. Phys.* **130**: 1119--1176 (2008).
- [4] A. Alastuey and V. Ballenegger, *Phys. Rev. E*, **86**: 066402, 2012.
- [5] D. Wendland, A. Alastuey and V. Ballenegger, submitted to *Contributions to Plasma Physics* (2014).

# VERS UNE TURBULENCE D'ONDES OPTIQUES EN PRESENCE D'INTERACTION A LONGUE PORTEE

**Gang Xu<sup>1</sup>, Josselin Garnier<sup>2</sup>, Antonio Picozzi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne, Dijon, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Probabilités et Modèles Aléatoires, Université Paris Diderot, Paris

[gang.xu@u-bourgogne.fr](mailto:gang.xu@u-bourgogne.fr)

La théorie de turbulence d'ondes fournit une description cinétique hors-équilibre de la turbulence développée dans différents domaines de la physique [1]. Dans un système conservatif (Hamiltonien), l'équation cinétique de turbulence d'ondes décrit en particulier un processus irréversible de thermalisation vers l'état d'équilibre thermodynamique (spectre de Rayleigh-Jeans). Cette équation joue un rôle important pour la description de différentes expériences d'optique non linéaire (e.g., [2]). En considérant des modèles de type *Schrödinger non linéaire*, nous avons récemment étudié la dynamique d'ondes turbulentes dans un milieu non linéaire caractérisé par une interaction à 'longue portée', i.e., une réponse non linéaire fortement non locale dans le domaine spatial [3], ou fortement non-instantanée dans le domaine temporel [4,5,6]. Contrairement au processus de thermalisation prédit par l'équation de turbulence d'ondes, nous avons pu identifier différents comportements hors-équilibre inattendus.

Dans le domaine *spatial*, le système d'ondes turbulentes s'auto-organise en structures incohérentes hors-équilibre qui sont localisées dans l'espace ('turbulence de solitons incohérents'), cela même en partant d'une condition initiale cohérente [3]. L'interaction à longue portée inhibe donc le processus de thermalisation de l'onde. La dynamique hors-équilibre est décrite par une équation cinétique dont la structure est analogue à l'équation de Vlasov qui décrit par exemple la dynamique de galaxies.

Dans le domaine *temporel*, la propriété de causalité de la fonction de réponse non linéaire empêche le processus de thermalisation de l'onde [4,5]. Dans ce cas la dynamique hors-équilibre est décrite par une équation cinétique analogue à celle utilisée dans les plasmas pour décrire la turbulence faible de Langmuir [7]. Nous avons ainsi montré que le système turbulent s'organise en solitons *spectraux* incohérents, i.e., des structures incohérentes qui ne peuvent pas être identifiés dans le domaine spatio-temporel, mais uniquement dans le domaine spectral [6]. Dans ce contexte, nous avons récemment étudié le régime longue-portée en considérant une réponse lente du milieu de propagation [5]. Dans ce régime le système exhibe, comme règle générale, la formation d'ondes de choc dispersives, i.e., des singularités régularisées par des effets de dispersion (en l'absence de dissipation). Contrairement aux ondes de choc dispersives conventionnelles qui se développent dans l'évolution d'une onde cohérente, ici la singularité se manifeste dans la dynamique spectrale de l'onde incohérente. Ces ondes de chocs constituent un comportement hors-équilibre singulier du champ turbulent et possèdent des propriétés différentes des ondes de choc cohérentes (e.g., elles se développent dans un régime faiblement non linéaire). L'approche cinétique révèle que ces objets incohérents sont décrits par une famille d'équations cinétiques intégro-différentielles singulières, e.g., l'équation de Benjamin-Ono qui décrit ici l'évolution du spectre (moyenné) de l'onde turbulente.

## REFERENCES

- [1] S. Nazarenko, *Wave turbulence* (Springer, Lectures Notes in Physics, 2011).
- [2] J. Laurie, U. Bortolozzo, S. Nazarenko, S. Residori, Phys. Reports **514**, 121 (2012).
- [3] A. Picozzi, J. Garnier, T. Hansson, P. Suret, S. Randoux, G. Millot, D. N. Christodoulides, Physics Reports, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.002>
- [4] G. Xu, J. Garnier, A. Picozzi, Opt. Lett **39**, 3, 590-593 (2014).
- [5] J. Garnier, G. Xu, S. Trillo, A. Picozzi, Phys. Rev. Lett **111**, 191132 (2013).
- [6] G. Xu, J. Garnier, S. Trillo, A. Picozzi, Opt. Lett **38**, 16, 2972-2975 (2013).
- [7] S. Musher, A. Rubenchik, V. Zakharov, Phys. Reports **252**, 177 (1995).

# ETUDE DE FORMATION D'HEMICARBURE DE TANTALE ( $Ta_2C$ ) PAR L'INTERMEDIAIRE D'UN PROCEDE DE CEMENTATION SOUS PRESSION REDUITE

**Dominique Cotton**

*ICB UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, 21000 Dijon, France*

*CEA, DAM, VALDUC, F-21100 Is-sur-Tille, France*

*Pôle Matériaux et Structures, Ecole Catholique des Arts et Métiers, 69005 Lyon, France*

[dominique.cotton@ecam.fr](mailto:dominique.cotton@ecam.fr)

Le tantale et ses carbures présentent d'intéressantes propriétés en termes de température de fusion (supérieure à 3000°C) [1]. On note dans la littérature que les carbures de tantale se révèlent résistants à certains métaux liquides et sels de raffinage [2]. Ces matériaux semblent donc tout indiqués pour la réalisation de creusets utilisés pour la métallurgie pyrochimique. La cémentation du tantale conduit la création de plusieurs composés : les carbures TaC et  $Ta_2C$ , ainsi que la structure Ta avec C en solution solide [3].

Le but de cette étude est la compréhension des phénomènes intervenant lors de la cémentation du tantale par un procédé sous pression réduite, ainsi que la maîtrise de l'obtention des différents carbures à la surface du tantale. La stratégie envisagée pour l'obtention des différents types de carbures est la suivante : Etape 1, cémentation du tantale par un hydrocarbure sous pression réduite conduisant à l'obtention d'une couche de carbures avec TaC en surface et  $Ta_2C$  sous jacente. Puis Etape 2, traitement de diffusion sous vide permettant d'appauvrir la surface du tantale en carbone, le temps de diffusion étant adapté aux structures souhaitées en surface (TaC,  $Ta_2C$  ou Ta saturé en carbone).

Plusieurs points ont été abordés lors de l'étude de la formation des couches de carbures de tantale par cémentation sous pression réduite (Etape 1). Une étude de l'influence de la température et du temps de cémentation a montré que les couches de carbures de tantale croissent par diffusion du carbone dans les différentes phases. L'augmentation de la température de cémentation accroît les épaisseurs de couches de carbures, ce qui est dû à l'augmentation des coefficients de diffusion. Une étude concernant les premiers instants de formation de couches de carbures a permis de présenter un mécanisme de formation des couches de carbures de tantale.

Les essais réalisés lors de l'étape 2 concernant les traitements de diffusion permettent d'observer et d'analyser les différents phénomènes liés à la décomposition des couches de carbures (obtention de carbures non stœchiométriques, réactions entre TaC et  $Ta_2C$ , etc.). Cette étude conduira également à l'élaboration des traitements de cémentation destinés à l'obtention en surface des structures pauvres en carbone, tels que  $Ta_2C$  ou le tantale saturé carbone.

## REFERENCES

- [1] STORMS E. K., The refractory Carbides, 1967, Academic Press, New York and London, Vol. 2, Chap 4, the tantalum - tantalum carbide system, pp. 82 – 93
- [2] AXLER Keith, Processing and characterization of engineered materials in the tantalum carbon system, 1993, First International Conference on Processing Materials for Properties
- [3] GUSEV, KURLOV, LIPATNIKOV, Atomic and vacancy ordering in carbide Zeta  $Ta_4C_{3-x}$  ( $0.28 < x < 0.4$ ) and phase equilibria in the Ta-C system, 2007, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 180, pp. 3234-3246

# BREATHER GEANT DANS LES FIBRES OPTIQUES

**Benoit Frisquet, Bertrand Kibler, et Guy Millot**

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France*

[benoit.frisquet@u-bourgogne.fr](mailto:benoit.frisquet@u-bourgogne.fr)

Les ondes généralement se propagent de manière dispersive, cependant pour certaines ondes, plus connues sous le nom de solitons, nous avons les effets dispersifs et non-linéaires qui se compensent l'un et l'autre, ainsi la forme de cette onde particulière est conservée sur de très grandes distances. Rappelons que les effets non-linéaires apparaissent lorsque l'onde induit elle-même une modification des propriétés du milieu. C'est cette propagation qu'on appelle propagation non-linéaire, devenue un intense sujet de recherche depuis les années 1960, en particulier utilisant un modèle universel : l'équation de Schrödinger non-linéaire, valide dans les domaines de la physique des plasmas, des vagues en eaux profondes, mais également en optique [1]. Récemment, en l'optique non linéaire guidée, il a été prouvé l'existence d'autres types d'ondes non-linéaires qui ont été prédits depuis plus de 25 ans : les solitons sur fond continu (communément appelées breathers) [2-4]. Cette onde localisée et périodique évolue sur un fond continu, elle présente des cycles de croissance et décroissance rapides. Elle est maintenant considérée comme le modèle le plus simple pour décrire les phénomènes extrêmes dans de nombreux systèmes non-linéaires et dispersifs. Mais à ce jour aucune expérience n'a permis la mise en évidence d'interaction entre ces nouvelles ondes, car elles ont toujours été générées seules. Ici, nous présentons un système totalement à base de fibre optique afin d'exciter la formation simultanée de deux breathers avec soit des conditions initiales idéales en utilisant le filtrage spectral [5] ou soit non idéale en utilisant des conditions initiales proche de la théorie [6] qui ensuite interagissent par collision durant la propagation. Le contrôle des différences de vitesse et de phase entre les deux breathers permet d'assurer un phénomène de collision efficace et l'émergence d'une onde géante localisée. Nos résultats expérimentaux sont confrontés aux prédictions théoriques obtenues par les solutions périodiques d'ordre supérieur de l'équation non-linéaire [7].

## RÉFÉRENCES

- [1] P.L. Christiansen et al., "Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century", Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin (2000)
- [2] J.M. Dudley et al., "Modulation instability, Akhmediev Breathers and continuous wave supercontinuum generation", Opt. Express **17**, 21497-21508(2009)
- [3] B. Kibler et al., "The Peregrine soliton in nonlinear fibre optics", Nature Physics **6**, 790-795 (2010)
- [4] B. Kibler et al., "Observation of Kuznetsov-Ma soliton dynamics in optical fibre", Scientific Reports **2**, 463 (2012)
- [5] *B. Frisquet, et al., "Two-stage linear-nonlinear shaping of an optical frequency comb as rogue nonlinear-Schrödinger-equation-solution generator", Physical Review A, 89(2), 023821. (2014).*
- [6] *B. Frisquet et al., "[Collision of Akhmediev Breathers in Nonlinear Fiber Optics](#)", Physical Review X **3**, 041032, (2013)*
- [7] N. Akhmediev, et al., "Extreme waves that appear from nowhere: On the nature of rogue waves", Physics Letters A, **373**(25), 2137-2145. (2009).

# THE FORMATION OF URANUS AND NEPTUNE ON THE CO ICELINE

Ali-Dib Mohamad

*Institut UTINAM, CNRS-UMR 6213, Observatoire de Besançon, BP 1615, 25010 Besançon Cedex, France.*

[mdib@obs-besancon.fr](mailto:mdib@obs-besancon.fr)

The Deuterium to Hydrogen (D/H) ratio is strongly temperature dependent and considered an indicator of ices formation location [1]. This ratio is problematic for Neptune and Uranus, the ice giants thought to be formed in the outer cold region alongside comets. This ratio was measured in both atmospheres. These measurements were coupled to planets interiors models [2] to obtain the D/H ratios for the proto-ices that formed the planets. The used models supposed that all the water in their H<sub>2</sub>O interiors originated from nebular ice, and thus reflected its cometary D/H ratio. The proto-ices D/H values obtained were a factor 6 less than the D/H of comets [3], which is surprising since Neptune and Uranus are supposed to have formed in the comets region and thus their forming proto-ices should have cometary D/H. This lead to speculations on the origin of the forming proto-ices, their D/H ratio, and the interiors of Neptune and Uranus [3].

We propose that Neptune and Uranus are formed on the CO snowline, mainly from CO ices that dissolves later into CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O [4][5]. This scenario gives the correct elemental abundances observed in these planets and also solves the D/H ratio problem. Coupling the D/H observations in Neptune and Uranus with our model where only a small fraction of the water present in the planets interior is from nebular origin, and the rest originated from transformed CO, leads to a higher D/H ratio for the proto-ices that formed the planets. The value found is cometary and compatible with internal structure models and the formation location of the planets in the same region as comets.

## REFERENCES

- [1] Mousis, O. et al., *Icarus*, **148**, 2, 513-525, 2000.
- [2] Helled, R. et al., *ApJ*, **726**, 1, 15, 7, 2011.
- [3] Feuchtgruber, H. et al., *A&A*, **551**, A126, 9, 2013.
- [4] Ali-Dib, M. et al. *In prep.* 2014.
- [5] Ali-Dib, M. et al. *ApJ*, 785, Issue 2, article id. 125, 7 pp. (2014).

# ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE POUR LA RÉALISATION DE JOINTS SOUDÉS PAR DIFFUSION : APPLICATION AUX ÉCHANGEURS DE CHALEUR COMPACTS

Nicolas Bouquet

Laboratoire MaNaPi, Département Nanosciences de l'ICB de l'UB

[nicolas.bouquet2@cea.fr](mailto:nicolas.bouquet2@cea.fr)

Le sujet s'inscrit dans le cadre d'une fabrication innovante d'échangeurs compacts par soudage par diffusion de tôles millimétriques rainurées en acier inoxydable de type 316L, Figure 1. Le soudage par diffusion est un procédé d'assemblage en phase solide grâce à l'effet conjugué de la pression et de la température d'assemblage, environ 0,5 à 0,8 fois la température de fusion du matériau [1]. Lors du soudage, il est nécessaire de minimiser la déformation des canaux tout en obtenant des interfaces résistantes. Pour cela, les paramètres liés au procédé (température, pression et temps de palier) et au matériau à souder (nuance, état de surface...) doivent être particulièrement bien choisis.



Figure 1 : PCHE (Compact Plate Heat Exchanger) [2].

Dans ce travail, deux épaisseurs et deux états de surface différents de tôle en 316L ont été utilisés. La microstructure et les propriétés mécaniques des tôles ont été caractérisées à l'état de réception ainsi que l'évolution de la microstructure en température. Ces résultats ont permis de mettre en évidence les différences d'état de surface liées au procédé de fabrication et la présence de deux domaines de croissance de grains (normale et anormale) ainsi que d'identifier des températures caractéristiques d'assemblage.

Par la suite, une étude paramétrique portant sur la microstructure des interfaces a été réalisée à partir d'assemblages par soudage diffusion de tôles pleines. Pour cela, la compression isostatique à chaud (CIC) a été utilisée. L'influence des paramètres du procédé et du matériau de l'étude (corroyage, état de surface, taille de grains) a été étudiée. Cette étude a permis de définir un cycle de soudage optimal et des éléments de spécification d'approvisionnement de tôles afin d'améliorer l'homogénéité des assemblages. A partir de ces résultats, des essais CIC interrompus ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la formation d'une interface. Ces essais ont notamment permis l'identification des différentes étapes du franchissement des interfaces par les joints de grains. L'intérêt de la simulation numérique de l'évolution microstructurale au cours du soudage diffusion par une méthode level-set est finalement discuté et les simulations sont comparées avec les résultats expérimentaux pour un cas idéal. A terme, cette approche devrait permettre de simuler le franchissement des interfaces et d'optimiser un cycle de soudage par diffusion.

## REFERENCES

- [1] Y. Bienvenu, Assemblage par diffusion (soudage ou brasage), **Techniques de L'ingénieur**. M747 (2010) p11.
- [2] L. Cachon, C. Biscarrat, F. Morin, Innovative power conversion system for the French SFR prototype, ASTRID, **International Congress on Advances in Nuclear Power Plants**. 1 (2012) 538–552.

# **COMMUNICATIONS PAR AFFICHES DE PHYSIQUE**

**P1 Physique** – Ugo ANDRAL

Algorithme Evolutionnaire en Cavité Laser Fibrée à Modes Bloqués

**P2 Physique** – Lucile AUBOURG

Schrödinger's cat kicked by Arnold's cat

**P3 Physique** – Romaric COLLET

Mécanisme de formation et de densification de différentes poudres de cuivre frittées par SPS

**P4 Physique** – Fang FENG

Wavelength conversion and temporal compression of a pulse train using a dispersion oscillating fiber

**P5 Physique** – Jérémy PICOT-CLEMENTE

Génération de supercontinuum dans des fibres microstructurées taperisées 0 base de tellure

**P6 Physique** – Tatyana SINYAKOVA

Comparative theoretical study of collisional line widths for methane-derived molecules :  $\text{CH}_3\text{D-N}_2$  and  $\text{CH}_3\text{D-He}$

**P7 Physique** – Clément STRUTYNSKI

Verres de Tellurite à faible teneur en eau - Fibre micro-structurées pour la génération de super continuum dans le moyen infrarouge

**P8 Physique** – Ara TONAYAN

Investigation of Rb D2 line transitions in hyperfine Paschen-Back regime by the use of nanometric-thickness cell

**P9 Physique** – Léo VAN DAMME

Contrôle optimal d'une chaîne de trois spins couplés

**P10 Physique** – Pauline VITRY

Mode Synthetizing atomic force microscopy

# ALGORITHME EVOLUTIONNAIRE EN CAVITE LASER FIBREE A MODES BLOQUES

Ugo Andral

LICB, Université de Bourgogne, 9 Av. Alain Savary 21078 DIJON

[ugo.andral@u-bourgogne.fr](mailto:ugo.andral@u-bourgogne.fr)

Les cavités laser fibrées possédant un milieu à gain fibré, type fibre dopée, ont l'avantage d'être des cavités dans lesquelles il est possible d'intégrer facilement des éléments d'optique intégrée fibrés. Cela nous donne la possibilité de générer des solitons à partir de ces cavités en créant des régimes de fonctionnement dit de modes bloqués [1,2]. En pratique, nous utilisons la Rotation Non-linéaire de la Polarisation (ou RNP). Ce phénomène non-linéaire est créé par l'auto-modulation de phase et la modulation de phase croisée ayant lieu dans une fibre pour de fortes intensités crêtes. La combinaison de deux contrôleurs de polarisation, d'un polariseur et de ce phénomène permet de produire un absorbant saturable passif. Finalement, ces cavités possèdent un certain nombre de paramètres (l'orientation des lames de biréfringence des contrôleurs de polarisation, la puissance pompe et la dispersion) et de ce fait permettent de nombreux régimes impulsionnels différents.

Dans le but d'obtenir un système de recherche automatisé et performant, nous avons implémenté un algorithme évolutionnaire à cette cavité. Cet algorithme optimise une fonction (c'est la fonction de mérite), que nous définissons au préalable, en agissant sur les paramètres de la cavité laser. Pour permettre ceci, nous avons remplacé les contrôleurs de polarisation mécaniques par des contrôleurs de polarisation électroniques. L'algorithme cherche alors les meilleures valeurs de tension à appliquer sur ces contrôleurs afin d'obtenir la meilleure réponse à la fonction de mérite. Nous avons déjà montré que ce système était capable de produire un régime impulsionnel à modes bloqués. Nous étudions plusieurs fonctions de mérite qui nous permettraient d'obtenir des régimes impulsionnels type solitoniques ayant les propriétés que nous désirons.

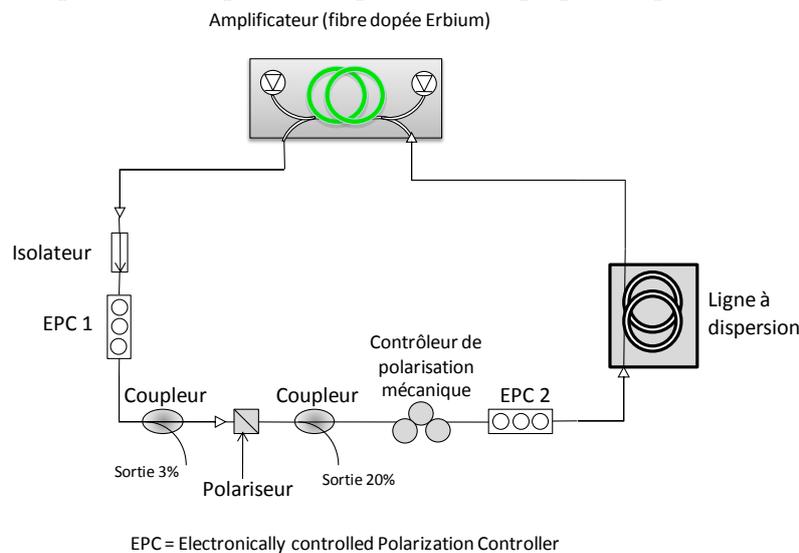


Figure 1 : Schéma de la cavité laser

## Références

- [1] S. Chouli and Ph. Grelu, Phys. Rev. A 81, 063829 (2010).
- [2] Ph. Grelu and N. Akhmediev, Nature Photon. 6, 84 (2012).

# SCHRÖDINGER'S CAT KICKED BY ARNOLD'S CAT

**Lucile Aubourg & David Viennot**

*Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 41bis avenue de l'Observatoire, BP1615, 25010 Besançon cedex, France.*

[lucile.aubourg@utinam.cnrs.fr](mailto:lucile.aubourg@utinam.cnrs.fr)

Real quantum systems are never isolated, interactions with its environment induce quantum decoherence, i.e. transitions from quantum state superpositions into incoherent classical mixtures of eigenstates. Ensembles of spins can be viewed as assemblies of qubits, which must be controlled to perform quantum calculations. However the decoherence processes can drastically decrease the efficiency of the control. Some studies concerning decoherence of qubit (spin) ensemble focused on decoherence induced by spin-spin interactions inner the ensemble. We study decoherence processes induced by disturbances of the control caused by a classical environment. Since it is a simple but efficient control method [3,4,5], we focus on a control by a train of ultrashort pulses (kicks) in an adiabatic approach (which is developed in [2]). However, before reaching the qubit, each pulse is disturbed by a classical environment so that each spin "views" a different train. This last environment is modeled by classical dynamical systems which can be regular, random, stochastic or chaotic. In order to enlighten the role of classical control disturbances in decoherence processes and to avoid other decoherence causes, we consider a spin bath without any spin-spin interaction.

We have shown in ref. [1] that the decoherence process of the qubit ensemble exhibits signatures of the dynamical process disturbing the control. Initially we have considered a qubit ensemble in which all qubits are in the state

$$|\psi_0\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (1)$$

( $0 < \alpha, \beta < 1$ ), i.e. a Schrodinger's cat. After, the disturbed kick train affects it. The case of a chaotic disturbance is modelled by continuous automorphisms of the torus like the famous Arnold's cat map. The results show that the spin ensemble is subject to different dynamical effects: decoherence, relaxation, population oscillations, population jumps. These different phenomena can be controlled to a certain extent by adjusting the system parameters. The different dynamical effects could also permit distinguishing the different classical baths by studying the coherence and the populations of the quantum bath.

The chaotic disturbances induce decoherence and relaxation processes very differently from a stochastic or a random disturbance. Indeed qubit ensemble submitted to a chaotically disturbed control presents a horizon of coherence, a duration where the ensemble remains completely coherent. After this horizon, the coherence of the ensemble falls dramatically with a speed similar to the case of a random disturbance (but in this last case, the coherence fall occurs immediately). Moreover, we have shown that this horizon of coherence is larger than the horizon which is due to the sensitivity to initial conditions, the horizon of predictability of the chaotic dynamical system modelling the disturbance. This result can permit the hope of achieving a coherent control disturbed by chaotic processes during a relatively long duration before the decoherence occurs.

## REFERENCES

- [1] D. Viennot and L. Aubourg, "Decoherence, relaxation, and chaos in kicked-spin ensemble", *Phys. Rev. E* **87**, 062903 (2013).
- [2] D. Viennot, "Geometric phases in adiabatic Floquet theory, Abelian gerbes and Cheon's anholonomy", *Journal of physics A: Mathematical and Theoretical* **42** 395302 (2009).
- [3] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C.M. Dion, S.Guérin and H.R. Jauslin, "Reaching optimally oriented molecular states by laser kicks", *Phys. Rev. A* **69**, 033402 (2004).
- [4] C.M. Dion, A. Keller and O. Atabek, *Phys. Rev. A* **72**, 023402 (2005).
- [5] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C.M. Dion, S. Guérin and H.R. Jauslin, "Laser control for the optimal evolution of pure quantum states", *Phys. Rev. A* **71**, 063402 (2005).

# MECANISME DE FORMATION ET DE DENSIFICATION DE DIFFERENTES POUDRES DE CUIVRE FRITTEES PAR SPS

Romarc Collet

ICB, 9 av. Alain Savary BP47870 21078 DIJON Cedex

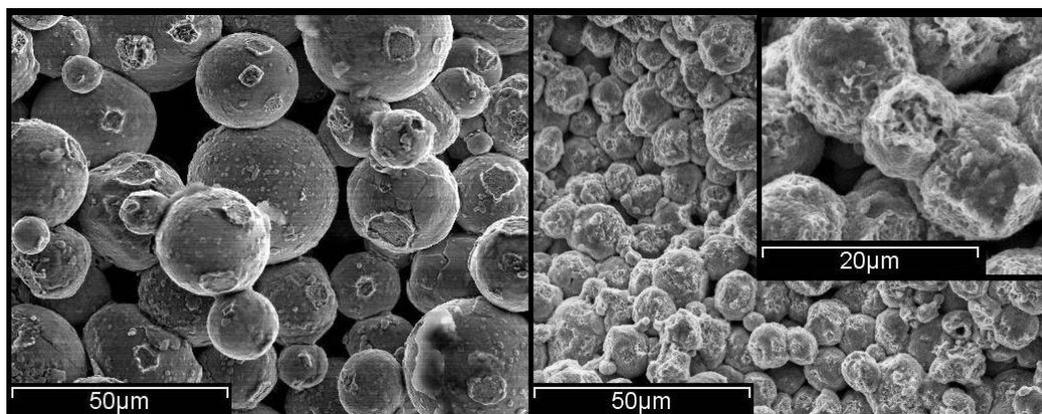
[Romarc.collet@u-bourgogne.fr](mailto:Romarc.collet@u-bourgogne.fr)

Les mécanismes de formation des ponts et de densification, impliqués dans un frittage, dépendent de la poudre utilisée [1] telles que la granulométrie, la composition chimique, la forme mais aussi la surface [2] et la structure des particules.

Des poudres de cuivre ont été sélectionnées afin de suivre les différentes étapes d'un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). Le cuivre est un matériau conducteur avec un comportement au frittage relativement connu [3, 4]. Le procédé Spark Plasma Sintering s'est, quant à lui, considérablement développé au cours des dernières années car les rampes de montée en température très élevées associées à l'application d'une charge qu'il met en jeu permettent de fabriquer des matériaux denses à grains fins.

Deux poudres ont été utilisées pour cette étude. Les particules sont sphériques mais présentent des tailles, des états de surface et des structures internes différentes. La quantité d'oxyde au sein des particules ainsi que leur structure cristalline constituent les différences majeures. De fait, la distribution des oxydes ainsi que les changements structurels des particules ont été suivis au cours du frittage. Le comportement des poudres lors du frittage a été analysé à partir de fractographies et d'analyses microstructurales.

Les poudres de cuivre ne présentent pas les mêmes mécanismes de formation des ponts et de densification. La poudre, sa structure mais aussi sa composition sont des paramètres qui influent sur le la déformation des particules, le début de frittage et l'aspect des ponts, le retrait et la cohésion au sein des échantillons frittés.



**Figure 1 :** Fractographie d'échantillons frittés par SPS sous les mêmes conditions à partir de poudre de cuivre différentes.

## REFERENCES

- [1] Kiedback, B. *Sintering fundamentals*. in *EPMA Powder metallurgy Summer School*. 2013. Trento.
- [2] Nyborg, L.H., E., *characteristics of surface oxides: similarities and differences between gas and water atomized steel powders*, in *euro PM20132013*: Sweden.
- [3] Song, X., X. Liu, and J. Zhang, *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. **89**(2): p. 494-500.
- [4] Guyot, P., et al., *Does the Branly effect occur in spark plasma sintering?* *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. **45**(9): p. 092001.

# WAVELENGTH CONVERSION AND TEMPORAL COMPRESSION OF A PULSE TRAIN USING A DISPERSION OSCILLATING FIBER

Fang FENG

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

[fang.feng@u-bourgogne.fr](mailto:fang.feng@u-bourgogne.fr)

The generation of a set of new optical frequencies from a pump laser has a variety of applications, such as optical metrology, spectroscopy and wavelength division multiplexing. Modulation instability (MI) is a nonlinear way to generate and amplify new sidebands in the spectrum, it is a process in which a weak perturbation is exponentially amplified by an intense pump field. In fiber optics, such a process has been often used in fibers with anomalous constant dispersion [1]. One may also obtain MI and unequally spaced Kerr frequency comb of sidebands with average normal, periodically varying dispersion so that the four wave mixing (FWM) process becomes quasi phase matched (QPM) [2-3]. Moreover, experiments have revealed that the pump can mix with the first order QPM-FWM sideband and then lead to the cascade or multiple four wave mixing (MWF) process so that an additional equally spaced Kerr frequency comb of sidebands can be generated [4].

In this work, we discuss and demonstrate experimentally the generation of a picosecond pulse train occurring in a dispersion oscillating fiber thanks to the cross gain experienced by a continuous seed under a sinusoidal pumping. After having described the experimental set up, we will present a spectral and the temporal analysis of the signal recorded after propagation.

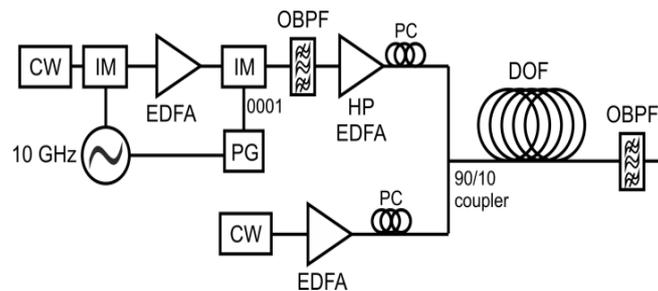


Figure 1: The experimental set up

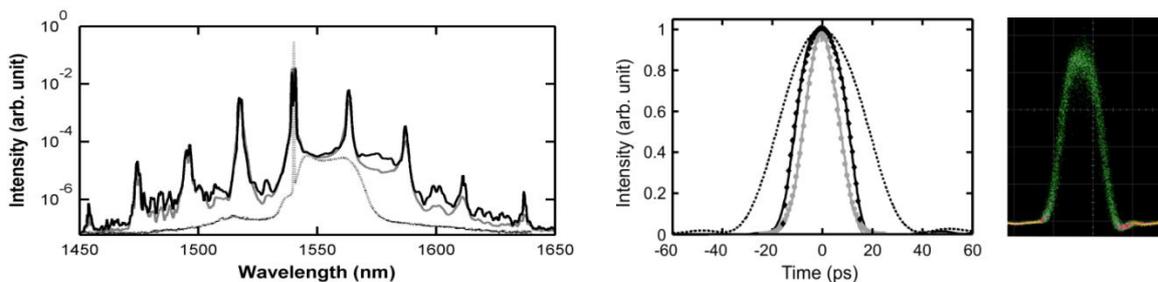


Figure 2: the analysis spectral (left) and temporal (right)

## REFERENCES

- [1] K. Tai, A. Hasegawa and A. Tomita, Observation of modulational instability in optical fibers. *Phys.Rev.Lett.* 56 (1986) 135-138.
- [2] N. J. Smith and N. J. Doran, Modulational instabilities in fibers with periodic dispersion management. *Opt. Lett.* 21, 570 (1996).
- [3] M.Droques, A.Kudlinski, G.Bouwman, G.Martinelli and A.Mussot, Dynamics of the modulation instability spectrum in optical fibers with oscillating dispersion. *Phys. Rev. A* 87, 013813 (2013).
- [4] Finot.C, Fatome.J, Sysoliatin.A, Kosolapov.A and Wabnitz.S, Competing Four-Wave Mixing Processes in Dispersion Oscillating Telecom Fiber. *Opt. Lett.* 2013, 38, (24), pp. 5361-5364.

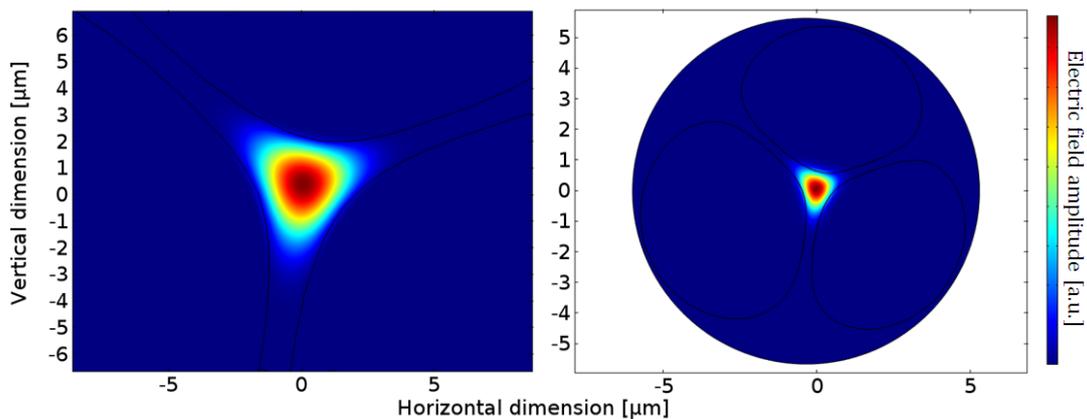
# GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS DES FIBRES MICROSTRUCTUREES TAPERISEES A BASE DE TELLURE

Jérémy Picot-Clémente

ICB, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne - UMR CNRS 6303, Équipe Solitons, Lasers et Communications Optiques,  
Faculté des Sciences et Techniques, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France.

[Jeremy.picot-clemente@u-bourgogne.fr](mailto:Jeremy.picot-clemente@u-bourgogne.fr)

Du fait de ses propriétés de haute cohérence, large bande passante et sa potentielle compacité, la génération de supercontinuum est un sujet de grand intérêt au sein de la communauté scientifique en optique non-linéaire. Les sources à large bande ont un potentiel énorme en termes d'applications, allant de la spectroscopie à la métrologie, les télécommunications et en passant aussi par la biologie, cela en fait un domaine de recherche au carrefour de nombreuses disciplines. Les récents progrès en recherche sur les fibres optiques microstructurées à base de tellure (FOMs) ont permis de montrer que ces systèmes sont de parfaits candidats pour la génération de supercontinuum dans le proche infrarouge. Sa haute non-linéarité combinée à sa grande fenêtre de transparence et sa bonne durabilité chimique sont de sérieux atouts pour ces types de verres. De plus, la maîtrise du design des FOMs (diamètre de cœur, diamètre extérieur, taille et nombre de trous, etc...) permet d'avoir le contrôle sur leur profil de dispersion afin de permettre l'ajustement du zéro de dispersion (ZDW) avec les sources commerciales pour une génération de supercontinuum optimale [1][2]. Il apparait cependant que ces phénomènes pourraient être améliorés par le biais d'un contrôle supplémentaire sur les propriétés opto-géométriques des FOMs [3]. La taperisation est une technique qui consiste à réduire le diamètre de la fibre, qui, dans le cas des FOMs, implique une réduction quasi-linéaire du cœur de la fibre. La modification particulière des propriétés de dispersion de la fibre renforce les mécanismes non linéaires au cours de la propagation du signal à travers cette dernière et va entraîner un élargissement du spectre du supercontinuum. Ce poster a pour but de présenter le travail réalisé sur des FOMs à base de tellurite, en particulier sur la génération de supercontinuum dans ces fibres taperisées. Dans un premier temps nous allons montrer que les simulations de dispersion ont mis en évidence deux zéros de dispersion pour les FOMs à petit cœur, puis, nous allons discuter des conséquences sur la génération de supercontinuum lors de la propagation dans les FOMs taperisées.



**Figure 1:** Propagation du signal à 1.55µm dans des cœurs de 3.4µm (gauche) et 1µm (droite) de diamètre.

## REFERENCES

- [1] I. Savelii et al, "Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers.," *Opt. Express*, vol. 20, no. 24, pp. 27083–93, Nov. 2012.
- [2] P. Domachuk et al, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs.," *Opt. Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7161–8, May 2008.
- [3] G. S. Qin et al, "Wideband supercontinuum generation in tapered tellurite microstructured fibers," *Laser Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 1115–1121, May 2011.

# COMPARATIVE THEORETICAL STUDY OF COLLISIONAL LINE WIDTHS FOR METHANE-DERIVED MOLECULES : CH<sub>3</sub>D-N<sub>2</sub> AND CH<sub>3</sub>D-He

**Tatyana Sinyakova<sup>1</sup>, Jeanna Buldyreva<sup>1</sup>, Tony Gabard<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, 9 Av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon, France*

[Tanya08-10@mail.ru](mailto:Tanya08-10@mail.ru)

The planetary atmosphere of Earth, Jupiter, Saturn, Uranus, and Titan are known to contain monodeuterated methane CH<sub>3</sub>D. Despite its low isotopic abundance, it strongly contributes to the absorption in the transparency windows of CH<sub>4</sub> (in particular, the windows at 1.58 μm and 1.28 μm). The precise knowledge of its lineshape parameters is therefore important for remote sensing of planetary atmospheres. In this work, we calculate collisional line broadening coefficients for CH<sub>3</sub>D molecules perturbed by nitrogen at room temperature. We compute these coefficients by a semi-classical method involving exact trajectories [1] for a wide range of rotational quantum numbers J and K ( $0 \leq J \leq 70$ ,  $K \leq 20$ ). These results are compared to some previous calculations made with parabolic trajectories. To model the intermolecular interaction potential, we use a sum of long- and short-range interactions. For the long-range forces, we account for the main electrostatic as well as induction and dispersion contributions. The short-range terms are represented by a sum of pairwise Lennard-Jones atom-atom interactions. The role of the various high-order multipoles in the linebroadening at low, middle and high values of the rotational quantum number J is investigated. Main features of the K-dependences are also analyzed. In comparison with available experimental data for the  $\nu_2$  [2] and  $3\nu_2$  [3] bands, the computed values demonstrate realistic behaviors for J- and K-dependences. Some inter-comparisons to calculations with helium as the perturber are also shown.

## REFERENCES

- [1] J. Buldyreva et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 20326-20334 (2011).
- [2] A. Predoi-Cross et al., J. Mol. Spectrosc. 235, 35-53 (2006).
- [3] C. Boussin et al., JQSRT 63,49-84 (1999).

# VERRES DE TELLURITE A FAIBLE TENEUR EN EAU - FIBRE MICRO-STRUCTUREES POUR LA GENERATION DE SUPER CONTINUUM DANS LE MOYEN INFRAROUGE

Clément STRUTYNSKI

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne,  
UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne  
09 Av. A. Savary BP 47870  
F-21078 DIJON Cedex, FRANCE  
[clement.strutyński@u-bourgogne.fr](mailto:clement.strutyński@u-bourgogne.fr)*

L'optique dans le domaine des fréquences du moyen infrarouge (MIR) connaît depuis plusieurs années un essor important du fait de son potentiel en termes d'applications. En effet il existe une forte demande dans de nombreuses disciplines, telle que la médecine, l'industrie des polymères et plastiques, les télécommunications, la spectroscopie ou encore la défense. Un des axes importants de recherche porte sur le développement de sources laser compactes, large bande dans le MIR, basée sur les progrès récents réalisés en photonique, tel que la conception de nouveaux guides d'ondes, ou encore le développement de matériaux transparents dans cette gamme de fréquences. C'est autour de cette thématique que sera articulée cette présentation portant sur les fibres optiques micro-structurées en verres de Tellurite.

Les verres à base d'oxyde de Tellure, bien connus pour leurs propriétés non linéaires et leur gamme de transparence du visible jusqu'à environ  $6\mu\text{m}$ <sup>[1]</sup>, sont de bons candidats pour la réalisation de systèmes optiques dans le MIR. Cependant, l'absorption liée au groupement hydroxyle empêche leur exploitation au delà de  $2.8\mu\text{m}$  sur fibres<sup>[2]</sup>, notamment en ce qui concerne les élargissements spectraux (super continuum) visés. L'élimination de l'eau présente au sein de ces matériaux est de ce fait un de nos axes de recherche, nous présenterons donc les différents résultats obtenus quant à l'extension de la gamme d'utilisation de nos guides d'ondes dans le Moyen Infrarouge.

Plus précisément, nous présenterons les aspects sur lesquels se concentre notre travail. Plusieurs protocoles de synthèse et les résultats associés seront exposés, en particulier la synthèse en atmosphère contrôlée (passive et active) ainsi que nos procédés de déshydratation des précurseurs de départ et du bain fondu<sup>[2,3]</sup>. Dans ce cadre plusieurs compositions, impliquant différents oxydes, ont été explorées démontrant que certaines d'entre elles sont plus propices à la réalisation de verre de tellurite à faible teneur en eau.

Les caractérisations réalisées sur le matériau massif et sur la fibre sont corrélées entre elles et permettent de remonter à la quantité d'eau présente au sein de nos verres<sup>[4]</sup>. Nos procédés de purification permettent de descendre sous le ppm (massique) en eau c'est-à-dire moins de 10 dB/m à  $3.4\mu\text{m}$ .

## REFERENCES

- [1] Aoxiang Lin, Aidong Zhang, Elizabeth J. Bushong and Jean Toulouse « Solid core-tellurite glass for infrared and nonlinear applications »
- [2] Inna Savelii, Frederic Desevedavy, Jean-Charles Jules, Gregory Gadret, Bertrand Kibler, Hiroyasu Kawashima, Yasutake Ohishi, Julien Fatome, Frederic Smektala "Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation"
- [3] D. Thompson, S. Danto, J. D. Musgraves, P. Wachtel, B. Giroire & K. Richardson "Microwave assisted synthesis of high purity  $\text{As}_2\text{Se}_3$  chalcogenide glasses"
- [4] Jonathan Massera, Adam Haldeman, Jessica Jackson, Clara Rivero-Baleine, L. Petit and Kathleen Richardson "Processing of tellurite-based glass with low OH content"

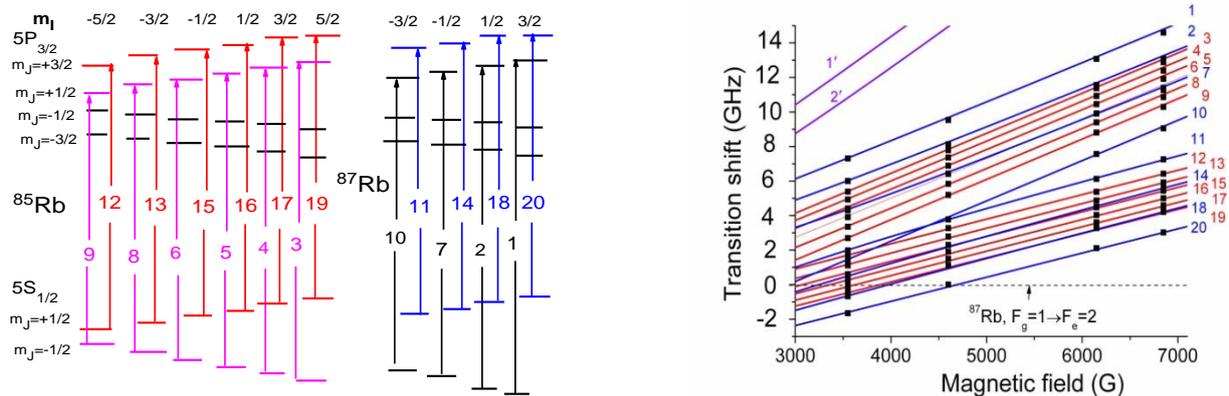
# Investigation of Rb D2 line transitions in hyperfine Paschen-Back regime by the use of nanometric-thickness cell

Ara Tonoyan

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, 9 av. A. Savary, 21000 Dijon  
&  
Institute for Physical Research, National Academy of Sciences, 0203 Ashtarak, Armenia

[aratonoyan@gmail.com](mailto:aratonoyan@gmail.com)

An efficient “ $\lambda/2$ -method” ( $\lambda$  is the resonant wavelength of laser radiation) based on nanometric-thickness cell filled with rubidium is implemented to study the splitting of hyperfine transitions of  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  D2 line in an external magnetic field in the range of  $B = 3 \text{ kG} - 7 \text{ kG}$ . It is experimentally demonstrated that from 38 (22) Zeeman transitions allowed at low B-field in  $^{85}\text{Rb}$  ( $^{87}\text{Rb}$ ) spectra in the case of  $\sigma+$  polarized laser radiation, only 12 (8) remain in at  $B > 3 \text{ kG}$ , caused by decoupling of the total electronic momentum  $J$  and the nuclear spin momentum  $I$  (hyperfine Paschen-Back regime). It is demonstrated that at  $B > 4.5 \text{ kG}$  in the absorption spectrum these 20 atomic transitions are regrouped in two completely separate groups of 10 atomic transitions each. Also their frequency positions, fixed (within each group) frequency slopes, as well as the probability characteristics are determined. The unique behavior of the atomic transitions of the  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  labeled 19 and 20 (for low magnetic field they could be presented as transitions  $F_g=3, m_F=+3 \rightarrow F_e=4, m_F=+4$  and  $F_g=2, m_F=+2 \rightarrow F_e=3, m_F=+3$ , correspondingly) is stressed. The experiment agrees well with the theory. Comparison of the behavior of atomic transitions for D2 line compared with D1 line is presented. Possible applications are described.



## REFERENCES

- [1] D. Budker, W. Gawlik, D. Kimball, et al., Rev. Mod. Phys. **74**, 1153 (2002).
- [2] A. Sargsyan, G. Hakhumyan, C. Leroy, et al., Opt. Lett. **37**, 1379 (2012).

# CONTROLE OPTIMAL D'UNE CHAÎNE DE TROIS SPINS COUPLES

Van Damme Léo

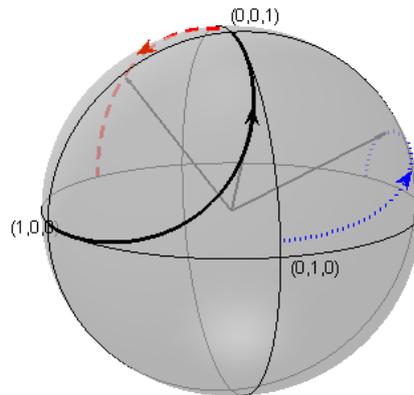
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne, 21078 Dijon Cedex

[leo.van-damme@u-bourgogne.fr](mailto:leo.van-damme@u-bourgogne.fr)

L'objectif du présent document est d'expliquer comment nous avons pu résoudre un problème de contrôle de la dynamique quantique d'une chaîne de trois spins en interaction entre premiers voisins (chaîne d'Ising quantique). La démarche consiste à appliquer un champ magnétique sur le système pour que celui-ci, initialement dans un certain état, atteigne un état cible en un minimum de temps. Le but est de caractériser complètement le système (champs de contrôle, temps de transfert, évolution dans le temps). Pour être le plus général possible, nous traitons le cas où les couplages inter spins sont inégaux. En appliquant le « **Principe du Maximum de Pontryagin** » (PMP) [1], le problème se réduit à l'étude du mouvement d'un corps solide tridimensionnel, connu en mécanique classique [2].

**Calcul des champs de contrôle:** On montre qu'après un certain nombre de changements de coordonnées, le problème est régi par le système d'équations différentielles de trois coordonnées  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$ . Après application du PMP, le Hamiltonien du système se réduit à celui d'une toupie asymétrique. En utilisant la conservation du moment cinétique comme intégrale première, on déduira l'expression des champs de contrôle [3].

**Évolution du système:** Une fois les champs de contrôle calculés, l'état  $\vec{r}$ , l'état adjoint  $\vec{p}$  et le moment cinétique  $\vec{L}$  satisfont une même équation différentielle et on montre que  $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$  et  $\vec{L}$  peuvent être interprétés comme étant les trois axes d'un repère orthonormé tournant dans un repère inertiel, comme l'illustre la figure ci dessous. Grâce à la méthode des angles d'Euler, on peut ainsi connaître l'évolution de chacune des variables du systèmes ainsi que la durée du transfert.



**Figure 1:** Trajectoire décrite par  $\vec{r}(t)$ (en noir),  $\vec{p}(t)$ (en bleu) et  $\vec{L}(t)$ (en rouge).

## REFERENCES

- [1] L. Pontryagin et al., Mathematical theory of optimal processes, Mir, Moscou, 1974.
- [2] V. Landau : Classical Mechanics (Mir, Moscow, 1975)
- [3] B. Bonnard, O. Cots, J.-B. Pomet and N. Shcherbakova, ESAIM: COCV (2014), to be published

# MODE SYNTHETIZING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

**Pauline Vitry<sup>1</sup>, Eric Bourillot<sup>1</sup>, Laurène Tétard<sup>2</sup>, Cédric Plassard<sup>1</sup>, Alexandre Dazzi<sup>3</sup>, Magalie Maitre<sup>4</sup>, Jean Guzzo<sup>4</sup>, Eric Lesniewska<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ICB UMR CNRS 6303, University of Bourgogne, F-21078, Dijon, France

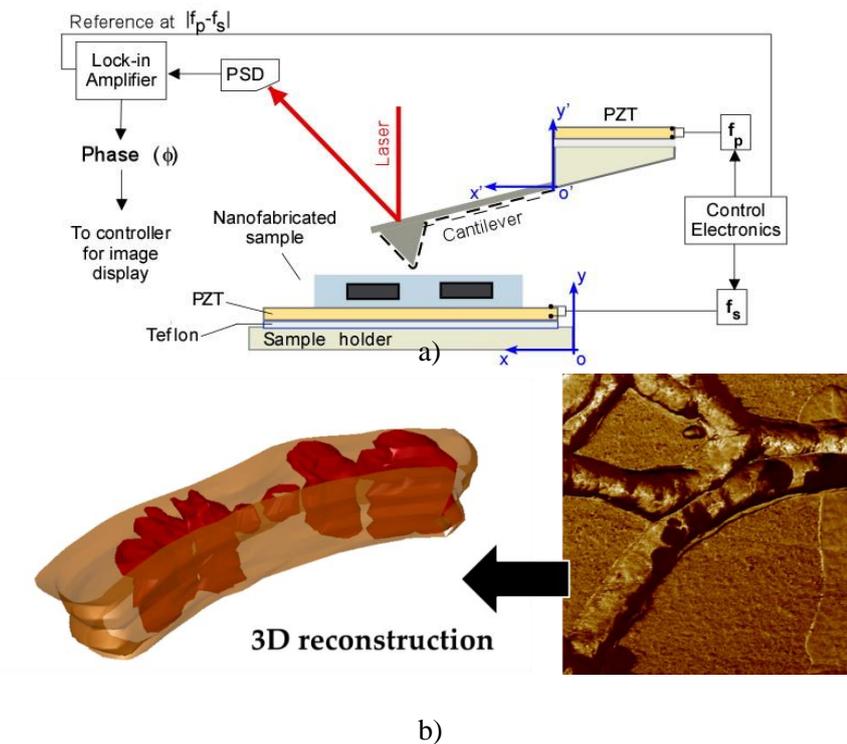
<sup>2</sup>Nanoscience Technology Center, Physics Department 12424 Research Parkway, Suite 481 Orlando, FL 32826

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris SUD, 91405, Orsay, France

<sup>4</sup>REVV & NEXIDIA SA, AgroSup Dijon, F-21079, Dijon, France

[pauline.vitry@u-bourgogne.fr](mailto:pauline.vitry@u-bourgogne.fr)

Atomic force microscopy (AFM) and other techniques derived from AFM mostly provide surface properties, while the observation of sub-surface nanoscale defects remains a challenge. The operating principle of the mode-synthesizing AFM (MSAFM) is based on the interaction of two ultrasonic waves, one launched by the AFM probe  $f_p$ , a second launched by the sample  $f_s$ , and the resulting nonlinear frequency mixing. The development of a theoretical model and the design of calibration samples for volume investigations are quite challenging. Our recent developments highlighted the need for a quantitative calculation that correlates the role of the actuation frequency of the probe  $f_p$  and the sample  $f_s$  to allow a full 3D tomography reconstruction of the sample structures. Here we develop a simple model and validate the approach experimentally through the study of the nanofabricated calibration depth samples consisting of buried metallic patterns. Finally, reconstruction of the depth profile of the sample could be performed, resolving the buried nanostructures with high fidelity.



**Figure 1:** a) Experimental device. b) 3D reconstruction of a bacteria with lipid vesicles.

## REFERENCES

- [1] L. Tetard, A. Passian, K.T. Venmar, R.M. Lynch, B. Voy, G. Shekhawat, V. P. Dravid, and T. Thundat, *Nature Nanotechnology*, **3** (8), 501 (2008).
- [2] M.T. Cuberes, B. Stegemann, B. Kaiser, and K. Rademann, *K. Ultramicroscopy* **107**(10), 1053 (2007).
- [3] L. Tetard, A. Passian, R. M. Lynch, B. H. Voy, G. Shekhawat, V. P. Dravid, and T. Thundat. *Applied Physics Letters* **93**, 133113 (2008).