



Développement de concepts et méthodes de recherche

Thème 1

Animateurs: Isabelle Baraille et Olivier Donard

L'une des forces motrices de l'IPREM est le développement de ses propres outils de recherche. Ils sont liés à une approche expérimentale impliquant la mise en place de technologies de pointe (renforcées par le projet MARSS), de nouvelles méthodes analytiques (obtention d'informations inédites) et à une approche théorique performante grâce à la modélisation et la mise en oeuvre de nouveaux codes de calculs. La valorisation de ces concepts est applicable à l'analyse de différents matériaux, échantillons environnementaux, biologiques et pétroliers.

1. Les développements d'instrumentation analytique

Ils concernent principalement :

- la mise au point d'un prototype laser femtoseconde (IR-Vis-UV) à haute cadence de tir et mise en forme virtuelle du faisceau visant à repousser les limites analytiques en termes de sensibilité et de résolution spatiale pour la détection de traces élémentaires, isotopiques (par détection ICPMS) et moléculaires (par détection GCMS) dans les solides.
- l'élaboration d'un spectroscope photoélectronique UV dont l'originalité consiste à analyser conjointement des architectures moléculaires délocalisées ou des matériaux conducteurs (et semi-conducteurs) afin de sonder les derniers états électroniques occupés et les premiers états vacants des systèmes envisagés.
- le développement de différents types de capteurs tels que : des capteurs sérigraphiés permettant la spéciation des métaux (Cd, Zn, Cu, Pb) dans les eaux naturelles, des capteurs à base d'hydrogels nanocomposites obtenus en dispositif millifluidique pour le diagnostic des sols viticoles, des capteurs électrochimiques pour la détection au niveau cellulaire d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, ainsi que des capteurs à base de polymères conducteurs pour le suivi in situ de la conductivité de solutions biologiques soumises à des plasmas froids.

2. Développement de nouvelles méthodes analytiques et d'applications de pointe

La valorisation du parc analytique de l'IPREM renforcé par l'Equipex MARSS exigera des compétences de haut niveau impliquant la mise en place de stratégies et de développements analytiques de plus en plus sophistiqués. Cela concerne :

- l'analyse et la caractérisation des surfaces et interfaces : L'objectif est de dépasser la connaissance des phénomènes intervenant en surface en anticipant les phénomènes physico-chimiques s'établissant entre les sous-couches et leurs interfaces directes en utilisant soit les lignes de lumière des grands instruments, soit, au niveau du laboratoire, de nouveaux moyens d'érosion moléculaire (type cluster) contrôlée de la matière. Ces évolutions constituent un challenge important vis-à-vis de la caractérisation de dépôts, de films multi-couches ou d'ensembles nanostructurés. Par ailleurs, l'interprétation du comportement d'un matériau dans son ensemble, en tenant compte de la dualité volume/surface demeure un aspect essentiel. Les différents modes d'exploitation du nouveau spectromètre TOF-SIMS (analyse de l'extrême surface, analyse en profondeur grâce aux différentes sources de décapage ou lors de l'utilisation d'un faisceau d'ion localisé (FIB), imagerie chimique 3D) seront accessibles avec la possibilité d'une analyse de masse rétrospective d'une région d'intérêt.
- l'imagerie nanoSIMS : utilisant une nouvelle source d'ion oxygène à haute sensibilité et haute résolution spatiale (< 50 nm), l'objectif est d'atteindre à l'échelle nanométrique certains éléments chimiques impossibles à détecter auparavant (Mg, Cr, Ca).. Les premiers domaines



d'application concernent la localisation subcellulaire, l'étude des biofilms microbiens à l'aide des traceurs isotopiques ou l'analyse des nanostructures et nano-objets.

- l'analyse isotopique de haute précision : les travaux pionniers dans le dosage des rapports isotopiques sur les signaux transitoires de courte durée, permettant l'analyse de microéchantillons (par ablation laser) et la spéciation (couplage avec la chromatographie en phase gazeuse ou liquide) seront développés. Egalement, de nouvelles approches métrologiques utilisant la détermination des ratios isotopiques à haute précision, des éléments lourds (ICP) et légers (IRMS) seront initiées.
- les techniques couplées : Le couplage (design d'interface et traitement des données à multiéchelle) est l'une des spécialités reconnues de l'IPREM. Les principaux développements prévus concernent :
 - la description et le suivi de l'évolution du métallome (l'ensemble des formes des métaux libres et complexés avec les bioligands présents dans un organisme vivant) à haut débit (tous les métaux audessus du seuil de détection, tous les complexes au-dessus d'un seuil de stabilité) dans des microéchantillons grâce à des avancées en spectrométrie de masse FT (sensibilité, masse exacte, fragmentation et protéomique « topdown »), issues du projet MARSS.
 - le couplage de la RMN à la chromatographie d'exclusion stérique (en parallèle avec la diffusion de la lumière) pour la caractérisation des dimensions de particules, molécules ou macromolécules (d'origine synthétique, biologique ou bio-sourcée), couplée à leur hétérogénéité de composition chimique, de fonctionnalité, de site de complexation en fonction de la distribution de taille.

3. Méthodologie, codes de calcul et stratégies calculatoires

Méthodologie et développement de codes :

L'effort méthodologique dont la finalité est de permettre le calcul des propriétés de réponse de systèmes chimiques de plus en plus complexes portera sur trois axes pour :

- Explorer les surfaces d'énergie potentielle de ces systèmes (par exemple des nanoclusters métalliques sur des surfaces de graphène) à partir de l'extension du code GSAM au traitement des systèmes périodiques.
- Repousser les limitations en taille des méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles intégrant les effets d'anharmonicité électrique et mécanique avec deux pistes explorées en parallèle qui concernent la génération des surfaces d'énergie potentielle (points de cardinalité minimale, champs de force anharmoniques adaptés) et la diagonalisation de la représentation de l'hamiltonien à partir d'une méthode en rupture qui calcule uniquement les valeurs propres associées aux bandes actives.
- Développer une méthode de type TDDFT dans le contexte LCAO-DFT périodique (CRYSTAL) en s'appuyant sur l'expérience acquise par l'équipe dans le code FAST (code TDDFT couplé à SIESTA) sur les problématiques générées par la recherche des pôles de la polarisabilité.

Stratégies calculatoires pour le traitement des systèmes chimiques complexes :

La prédiction, grâce à des stratégies calculatoires adaptées, de propriétés ciblées nécessite de déployer un ensemble d'outils méthodologiques dont les approximations sont maîtrisées pour guider la synthèse de systèmes spécifiques ou en approfondir la connaissance en complément d'approches expérimentales ciblées.

Les défis à relever dans ce cadre concernent :

- La prise en compte des forces dispersives par la mise en oeuvre d'approches adaptées à la dimensionnalité des systèmes traités (calcul des coefficients de van der Waals, approches couplées QM/MD).
- Le calcul des propriétés électriques et optiques linéaires et non linéaires de clusters ou nano-objets avec des méthodes perturbatives de type « Sum Over States » pour prendre en compte les effets de taille.
- La thermodynamique des interfaces solide/solide et gaz/solide à partir d'approches périodiques dans l'ensemble grand canonique pour le calcul des grandeurs d'excès qui jouent un rôle primordial dans la nano-structuration des matériaux ou leur réactivité en surface.
- Le couplage de la thermodynamique statistique avec des simulations de type « coarse-grained » moléculaire (MD, MC, champ auto-cohérent) pour l'étude des systèmes macro et supramoléculaires.