



JOURNEE DES DOCTORANTS DU LABORATOIRE PhLAM

Jeudi 12 avril 2018, Amphithéâtre Pierre Glorieux, CERLA

- 8h45 – 9h00 **Introduction – C. Focsa, M. Douay**
- 9h00 – 9h30 **Mohamed Tahar LADJIMI** (encadrants: E. Courtade, B. Pfeuty, Q. Thommen)
Modeling the effect of heat stress time profiles on cell survival
- 9h30 – 10h00 **Linh Dan NGO** (encadrants: Y. Carpentier, E. Therssen – PC2A)
Characterization of soot particles and their precursors produced by the combustion of biofuels: in-situ LII/LIF and on-line L2MS investigations
- 10h00 – 10h30 **Jean YAMMINE** (encadrants: L. Bigot, E. Andresen)
Caractérisation du contenu modal et amplification dans les fibres optiques légèrement multimodes
- 10h30 – 11h00 Pause-café, Hall du CERLA
- 11h00 – 11h30 **Sourou Hugues Arsène TANDJE** (cotutelle, encadrants: L. Bigot, E. Andresen, A. Vianou, M. Dossou - Université d'Abomey-Calavi, Bénin)
Transmissions haut-débit par modes à moment angulaire orbital
- 11h30 – 12h00 **Antoine ROOSE** (encadrants: D. Duflot, C. Toubin, V. Riffault, S. Dusanter – SAGE Douai)
Theoretical and experimental study of the peroxy radical uptake on organic aerosol surfaces
- 12h00 – 12h30 **Hugo GEINDRE** (encadrants: D. Pelaez Ruiz)
Analysis of the overestimation of the infrared intensity of the C-H stretching band in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- 12h30 – 14h15 Cocktail et session posters, salle P5/124
- 14h15 – 14h30 **Sophie KERVAZO** (3^e année, encadrants : V. Vallet, F. Réal, A. Severo Pereira Gomes)
1^{er} Prix du Jury & Prix du Public à la finale régionale « Ma Thèse en 180 secondes »
Modélisation de la thermodynamique des radioéléments volatiles par des nouvelles approches quantiques adaptées aux systèmes moléculaires fortement corrélés
- 14h30 – 15h00 **Yassine BOUCHAFRA** (encadrants: A. Severo Pereira Gomes, V. Vallet)
Approches de sous-systèmes pour la modélisation de molécules contenant des éléments lourds en phase liquide et adsorbés sur des surfaces
- 15h00 – 15h30 **Corentin NAVEAU** (encadrants: A. Mussot, P. Sznitgiser)
Etude approfondie du processus d'instabilité de modulation dans les fibres optiques via une caractérisation distribuée en intensité et en phase des ondes mises en jeu
- 15h30 – 16h00 **Florent BESSIN** (encadrants: A. Mussot, M. Conforti)
Etude de l'instabilité de modulation dans les cavités fibrées en régime de dispersion faible et dynamique temporelle
- 16h00 – 16h30 Echanges, conclusions, perspectives

RESUMES

Doctorants 1^{ère} année

Posters

Fibres optiques dédiées à la détection de rayonnements ionisantes : vers une dosimétrie aux extrêmes.

Jessica BAHOUT, Bruno CAPOEN, Hicham EL HAMZAOUÏ.

Cette thèse s'inscrit entièrement dans le projet SURFIN (Nouveaux matériaux pour la SURveillance par Fibre optique des Installations Nucléaires) labellisé par l'ANDRA. Il s'agit d'un projet de recherche en amont sur les matériaux pour la dosimétrie des rayonnements ionisants à base de fibres optiques. Les techniques optiques actuellement employées pour mesurer la dose ou le débit de dose sont la radioluminescence (RL ou scintillation), la thermoluminescence (TL) et la luminescence optiquement stimulée (OSL). Les matériaux étudiés lors de cette thèse seront des verres de silice produits par voie sol-gel, dopés par des ions actifs (Cu^+ , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} ...).

Nous présentons les premiers résultats d'absorption et de photoluminescence (PL) sur des verres de silice co-dopée cuivre **et** cérium. En effet, les travaux précédents de l'équipe ont montré que le dopage de verres de silice par le cérium **ou** le cuivre donnait lieu à une forte luminescence sous rayonnement UV ou X. Ces matériaux ont par ailleurs été testés en dosimétrie de rayons X pour la RL et l'OSL. Cependant, alors que $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$ présente un rendement quantique de PL d'environ 40%, les verres correspondants noircissent sous fortes doses de rayons X. Les verres dopés cérium, quant à eux, ont un rendement quantique de PL qui avoisine 33% et on a observé le matériau résiste aux fortes doses de radiations ionisantes. Ainsi, le co-dopage de la silice par Cu^+ et Ce^{3+} devrait permettre de préserver un bon rendement quantique de PL, de manière à obtenir une sensibilité élevée du dosimètre tout en profitant des propriétés du cérium qui rend la matrice plus résistante aux radiations ionisantes, ce afin d'étendre la gamme de mesure vers les doses élevées.

Caractérisation structurale et chimique des aérosols d'origine anthropique et naturelle et impact sur les propriétés de nucléation

(Structural and chemical characterisation of anthropogenic and natural aerosols and impact on their nucleation properties)

D. Duca, 1^{ère} année de thèse

Encadrants : C. Focsa, C. Pirim

Laboratoire PhLAM - Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Anthropogenic aerosols (e.g.: soot), as well as natural ones (e.g.: pollen), have an important influence on the atmospheric chemistry and physics. Besides having a significant impact on air quality and human health, these aerosols can act as condensation nuclei for cloud droplets or atmospheric ice crystals. It is known that the reactivity and toxicity of aerosols is driven by the processes on their surface, where the nature and the strength of chemical bonds play an important role. Therefore, to fully understand the nucleation process, one should first attain deeper knowledge of the physical (structure, surface) and chemical (elemental and functional) composition of the particles in question.

Since on-road motor vehicles are a major source of particulate matter, the first step in this study is to characterise the structure and chemical composition of size-selected soot particles emitted by automobile engines. The morphology of the emitted particles was probed with a Scanning Electron Microscope (SEM). The chemical characterisation of collected particles is performed using a two-step laser mass spectrometer (L2MS) and Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS). Statistical procedures such as principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) were used to highlight subtle differences, as well as similarities, between different-sized soot particles. This allows not only to identify species accountable for the variation in the chemical composition but also to determine the influence of various experimental parameters (engine regime, fuel additives, lubricating oil, mechanical wear etc.) onto the characteristics of soot particles. Additionally, the adsorption mechanism of organic molecules on carbonaceous surfaces was studied. Within this study, a new approach of adsorption energy determination was developed and its first results are in good agreement with the values found in the literature.

The structure of soot particles will be later studied by Raman spectroscopy, also TERS and AFM (in collaboration with HORIBA). This will allow us to correlate physical and chemical characteristics of the analysed particles with their nucleation properties that will be studied later on.

Molecular modelling of organic phases after plutonium extraction

Abdelmounaim FAILALI^{1,2}

Dir: Florent RÉAL¹, Valerie VALLET¹, Éléonor ACHER^{1,2}, and Dominique GUILLAUMONT²

¹PhLAM University of Lille France

²DEN/DMRC/SPDS/LILA CEA Marcoule France

Abstract

The nuclear fuel after its dwell time in reactor still bears a substantial amount of recoverable U and Pu. In France, in order to reduce of nuclear waste, these elements are currently recovered by the PUREX process (Plutonium Uranium Refining by Extraction) in which U and Pu are first selectively extracted and separated thanks to liquid-liquid extraction technics using TBP (Tri-Butyl-Phosphate) as extractant molecule. As part of the studies carried out on 4th generation systems, separation processes are currently under development in CEA for the multi-recycling of these recoverable materials.

For the understanding and improvement of these separation process a microscopic description of the molecular organization of the actinides and separation ligands in the organic and aqueous phases is needed. To this end, molecular-level simulations can help gaining insights into the coordination, dynamics and mobility of these elements in the two phases and across the interface. Regarding the large size of those systems, the numerous species involved and since we are aiming at describing the temporal evolution of the system in a long-time scale, the classical mechanic simulation appears to be the most relevant tool. However, the reliability of the MD results depends on the quality of the force-fields (FF), the analytical description of the intermolecular energy potentials.

The first part of my Ph.D. consists in developing a FF model describing, at first, the interaction between Pu, HNO₃, counter-ion and solvent molecules. The parameters of the various analytical terms, such as repulsion, polarization, charge transfer, are adjusted to reproduce highly accurate quantum chemical data. The second part will be dedicated to the use of these force fields to explore the dynamical behavior of the Pu(IV) in organic solvent and extracts relevant quantities from the statistical analysis.

Keywords: MD Simulations, Actinides, Extraction, ab initio based Force fields, Parametrization, PUREX.

Résumé thèse : **Nouveaux outils de mesure de la dynamique moléculaire appliqués à l'étude de la régulation de la transcription en réponse au stress.**

Doctorante : Marie Fournier

Directeur de thèse : Laurent Héliot

L'architecture tri-dimensionnelle du noyau cellulaire, et plus précisément de la chromatine, joue un rôle important dans la dynamique des facteurs de transcription (FTs) et dans la régulation de l'expression génétique. Cependant à l'heure actuelle, la dynamique des facteurs de transcription au sein du noyau reste peu comprise. Le but de cette thèse est de développer des nouveaux outils de mesure de la dynamique moléculaire combinant 1) un dispositif de microscopie à nappe de lumière (*soSPIM* : *single objective selective plane illumination microscopy*), 2) des protéines photoconvertibles, 3) la spectroscopie de corrélation de fluorescence (*Fluorescent correlation spectroscopy*). La configuration *soSPIM* et l'illumination en feuille de lumière permet un sectionnement optique du noyau cellulaire inégalé dans les autres méthodes de microscopie optique, et permet entre autres, d'atteindre des résolutions semblables au confocal de manière plus rapide. De plus, cette technique rejette les contributions hors-focus et permet l'obtention d'un rapport signal sur bruit plus élevé, ce qui est indispensable lorsque l'échantillon est aussi complexe et encombré que le noyau cellulaire. L'utilisation des protéines photoconvertibles permet d'adresser des protocoles de microscopie de localisation photo-activée par suivi de particules uniques (*single-particle-tracking Photo-Activated Localization Microscopy* : *spt-PALM*) qui est une technique de super-résolution (prix Nobel de chimie 2014) permettant de déterminer la dynamique moléculaire sur des temps allant de la dizaine de ms à la dizaine de minutes. L'utilisation de la FCS permet de mesurer la diffusion intra-nucléaire sur des temps très court (μs -ms). L'enjeu de l'exploitation des données est de comprendre la dynamique spatio-temporelle des facteurs de transcription vue par deux méthodes de mesures aux gammes temporelles différentes.

D'un point de vue biologique, l'étude se focalisera sur le complexe PTEFb, un facteur de transcription positif et son interaction avec l'ARN Pol II. Cette recherche aura des retombés dans la compréhension de l'activation non contrôlée de la voie du stress dans diverses pathologies telles que le cancer, ou dans le recrutement de PTEFb dans les mécanismes de rétrotranscription à la suite d'une infection par un rétrovirus tel que le VIH par ex.

English version :

The three-dimensional architecture of the cell nucleus, and more precisely that of chromatin, plays an important role in transcription factors dynamics and in regulating gene expression. However, today, transcription factors dynamics through the cell nucleus are still imperfectly understood. The objective of this thesis is to develop new tools of measurement of molecular dynamics combining: 1) single-objective selective plane illumination microscopy (*soSPIM*), 2) photoconvertible proteins, and 3) fluorescent correlation spectroscopy (*FCS*). *SoSPIM* configuration and light sheets illumination allow an unmatched optical sectioning of the cell nucleus comparing to others optical microscopy, with the resolution of a confocal microscope in a faster way. Moreover, this technique rejects out-of-focus contributions and provides a better signal to noise ratio, which is essential for imaging complex samples, such as cell nucleus. Photoconvertible proteins opens the door to super-resolution techniques such as single-particle tracking Photo-Activated Localization Microscopy (*spt-PALM*, 2014 Chemistry Nobel prize) used to determine the molecular dynamics on large timescales (ms to min), whereas *FCS* has shorter temporal ranges (μs -ms). The challenge in the data exploitation is to understand the spatio-temporal dynamics of transcription factors seen by two measurements methods on different time range.

From a biological point of view, the study will focus on PTEFb complex, a positive transcription factor and its interaction with RNA Pol II. This research could have an impact in the comprehension of the non-controlled activation of stress pathways in several pathologies such as cancer, or the recruitment of PTEFb in retrotranscription mechanisms following an infection by HIV for example.

Loïc Halbert

(MR)CC-in-DFT embedding response theory with accurate potentials for modeling molecules containing heavy elements.

Résumé

La chimie quantique - qui n'est l'autre que l'application de la mécanique quantique aux systèmes microscopiques (atomes, molécules, agrégats...) pour déterminer leur structure électronique, notamment par la voie de simulations numériques - offre de très nombreux résultats et de très nombreuses perspectives quant à appréhender avec précision les résultats expérimentaux, que ce soit dans la détermination des structures géométriques ou dans l'obtention de certaines propriétés issues de perturbations par des champs externes appliqués.

Tout d'abord, mon travail s'articule autour de la méthode Coupled Cluster (CC) relativiste, une des méthodes de structure électronique les plus fiables à notre disposition (et qui présente, parmi d'autres avantages, celle de conserver l'extensivité de l'énergie des systèmes, notion bien connue en thermodynamique et importante pour pouvoir traiter systèmes de différentes tailles) et capable de bien décrire les fonctions d'onde d'espèces contenant des éléments lourds, pour lesquels les effets relativistes, comme le couplage spin-orbite, sont très importants.

Par ailleurs, notre intérêt se porte particulièrement à l'utilisation de CC pour accéder aux propriétés physico-chimiques comme des spectres électroniques, la polarisabilité dipolaire, l'écrantage RMN, la magnétisabilité ou l'interaction spin-spin, toutes calculées par le biais de la théorie de la réponse linéaire.

Finalement, nous voulons comparer nos résultats aux expériences, systèmes dits complexes, comprenant l'environnement : des molécules de solvant et d'autres espèces entourant la (ou les) molécule(s) d'intérêt. Un objectif de ma thèse est par conséquent le développement d'une méthode permettant les calculs de propriétés avec CC incluant l'interaction avec l'environnement, dans le cadre de l'approche "Frozen Density Embedding" (FDE).

Utilisation de fibres à bandes interdites photoniques pour des applications de hautes puissances

Auteur : Alison HARS

Directeurs de thèse : Géraud Bouwmans, Olivier Vanvincq

Le sujet de la thèse est les fibres optiques pour les lasers de hautes puissances/énergies : transport/génération de faisceaux et mise en forme spatiale de grande qualité. Je fais parti de l'équipe photonique située à l'IRCICA et travaille en collaboration avec le CEA CESTA à Bordeaux afin de répondre à leurs demandes quant à l'amplification paramétrique optique. Le premier objectif de ma thèse est de leur fournir une fibre à maintien de polarisation qui respecte leurs exigences et notamment le transfert d'énergie d'un faisceau de pompe monochromatique vers un signal à spectre large étiré temporellement via la non-linéarité d'ordre 3 d'une fibre optique. C'est pourquoi, je modélise différents designs envisageables, je fabrique les fibres correspondantes et je les caractérise. Les premiers résultats montrent qu'une fibre à bandes interdites photoniques comprenant une ligne de plots de Silice dopés germanium, ainsi que deux plots de Bore sur la première couronne entourés de trous d'air conviendrait parfaitement aux attentes du CEA. En effet, la 3^e bande interdite qui nous intéresse est centrée à 1000nm et contient les longueurs d'onde d'utilisation souhaitées par le CEA. Dans notre cas, les plots de silice dopés germanium permettent d'obtenir un effet de bandes interdites photoniques, tandis que les plots de Bore participent à la création de contraintes entraînant un effet de maintien de polarisation. De plus, certains résultats sont encore à obtenir afin de valider entièrement l'utilisation de cette fibre pour les applications du CEA CESTA.

Perturbations localisées et instabilité modulationnelle dans les fibres optiques

Adrien Kraych

March 28, 2018

L'instabilité modulationnelle a été étudiée durant les années 60 dans différents domaines tel que la dynamique des fluides, la physique des plasmas et l'optique non linéaire. Cependant ces dernières années l'instabilité modulationnelle a retrouvé un gain d'intérêt au yeux des scientifiques en partie car elle serait connectée à la thématique des ondes scélérates et de la turbulence intégrable. Ce phénomène est décrit par l'équation de Schrödinger non linéaire en régime anormale.

Dans le but d'étudier la dynamique du processus d'instabilité pour diverses conditions initiales, nous avons mis en place un système expérimental capable de propager le signal durant une longue distance et de mesurer la puissance de celui-ci.

Encadrant : Stéphane Randoux et Pierre Suret

High-throughput photoporation of biological cells using Microfluidics

Majid LAYACHI
PhLAM/IEMN – Université de Lille

`majid.layachi@etudiant.univ-lille.fr`

Supervisors : V. Thomy (BioMEMS IEMN) and E. Courtade (DYSCO PhLAM)

Abstract

Targeted and controlled release of molecular agents within a biological living cell improves the efficiency of numerous cell manipulation, diagnosis and therapy protocols.

Various techniques were developed to achieve cell transfection *via* biological, chemical or physical means. The main drawbacks remain the cytotoxicity, low efficiency and throughputs.

The *Biophotonic Imaging Group* from Ghent University has recently developed a method allowing the permeabilization of the cell membrane using gold nano-particles (AuNP) pre-incubated with the targeted cells thus achieving high efficiency transfection and significantly reducing cytotoxicity of the treated cells.

This “photoporation” technique takes advantage of the surface plasmon resonance (SPR) of gold nanoparticle (AuNP). AuNPs are excited with a nanosecond laser pulse and vapor nanobubbles (VNB) are created at the proper settings. These unstable bubbles tend to collapse, hence releasing a shock-wave that will create transient pores in the cell membrane. The cell can then be transfected with the molecular agents.

The aim of this PhD work is, using a microfluidic device, to achieve nanoparticles mediated flow photoporation. Letting AuNPs within the vicinity of the targeted cells without pre-incubation or contact will improve cell viability. It should host the laser treatment and output treated cells sorted out from AuNPs at high flow-rates thus increasing the throughput. We realised photoporation using a 532 nm nanosecond laser pulse. In parallel, a script was developed to inspire the flowrate values within the chip to create the proper 3D cell-AuNP configuration. Finally, we will show the last/pending steps to achieve flow photoporation.

Keywords

Photoporation, microfluidics, high-throughput, AuNP, SPR, cell-transfection, cell-viability, transient pores

Brice NGOUA EDOU, 1ère année de thèse

Encadrants: Ph. Verkerk, D. Hennequin

Les instabilités spatio-temporelles dans un piège magnéto-optique

Etant arrivé au PhLAM le 20 décembre 2017, mes travaux se situent encore dans la phase d'étude des résultats antérieurs et la familiarisation avec les méthodes utilisées. Ainsi, ma présentation reposera essentiellement sur l'exposition de mon sujet de thèse et certains résultats antérieurs.

En effet, le Piège Magnéto-Optique (PMO) permet d'obtenir rapidement et de façon répétitive un échantillon d'atomes froids dont on peut contrôler les caractéristiques (nombres d'atomes, densité, température). Bien que le PMO soit utilisé de manière universelle, sous certaines conditions, la forme du nuage et le nombre d'atomes fluctuent avec le temps. Les études antérieures ont montré que le nuage d'atomes obtenu du PMO présente deux types d'instabilités dans le régime de diffusion multiple qui est facilement réalisable : les instabilités stochastiques et déterministes. Ce domaine des instabilités du PMO connaît aujourd'hui un regain d'intérêt, en particulier à cause de ses analogies avec la physique des plasmas ou l'astrophysique. Du point de vue théorique, des équations de base régissant l'évolution de la densité dans l'espace des phases des atomes froids ont été établies et sont similaires au système Vlasov-Fokker-Planck rencontré dans le domaine des lasers à électrons libres. Ces équations de base sont vraiment complexes et non-linéaires et ne possèdent pas des solutions analytiques : des stimulations numériques seront donc de rigueur. Expérimentalement, nous procéderons d'abord à l'observation de ces instabilités et nous définirons des critères d'analyse permettant de les caractériser précisément. Les observations récentes montrent que l'on pourra faire face à des effets de dynamique complexe du nuage (déformation et mouvements localisés).

Development of innovative spectral modelling methods for the investigation of uranyl-ligand interactions using Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy

Hanna Oher^{1,2}, Valerie Vallet², Florent Real², Thomas Vercoouter¹

¹) CEA DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE, F-91191 Gif-Sur-Yvette, France

²) University of Lille 1, Laboratory PhLAM, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

The interactions between actinides and ligands of different nature in aqueous and organic media have been the subject of many researches on the coordination and stability of the complexes and is of a great interest in the nuclear industry. These studies can be performed using luminescence spectroscopy of uranyl complexes and give us information on their speciation, structure and stability. The uranyl-ligand interactions affect the electronic structure of the Uranium atom and then the luminescent properties. Time-resolved laser induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) has been used to measure luminescence spectra of many complexes with high sensitivity and selectivity to Uranium. However, the identification of each species in mixtures from the spectroscopic data remains a tricky issue. Moreover, this method is sensitive to related quenching effects which obstructs the spectra interpretation. Some theoretical methods can go deeper into the spectral information and provide essential knowledge. The link between the prevailing photochemical properties and uranyl-ligand complexes can be supported with *ab initio* quantum chemical analysis. The Uranium atom has big amount of energy levels and electrons in its structure, which complicate the quantum modelling. The main challenge consists in development of new spectral modelling method with including the spin-orbit coupling, relativistic and solvent effects to quantum chemical model. Theoretical modelling will be performed at different levels of theory to characterise excited states after the photo-excitation with aim to reproduce correctly the experimental results. In this way, the nature of uranyl-ligand interactions in solution will be investigate using a combined approach with quantum-chemical and spectroscopic techniques.

Keywords: Nuclear industry, Uranium, photochemistry, TRLFS, *ab initio* quantum modelling.

Fast-Computing Potential Energy Surfaces from Specific Reaction Parameter Hamiltonians

Ramón L. Panadés-Barrueta¹, Sabine Kopec¹, Maurice Monnerville¹, Daniel Peláez¹

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM),
Unité Mixte de Recherche (UMR) 8523, Université Lille 1, Bât. P5,
Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Obtaining the potential energy surface (PES) of a system is often a complex and tedious task. Normally it involves the calculation of thousands of *ab initio* energy points followed by a fitting process, which can be more or less difficult depending on both the topography of the PES and/or the analytical form used to fit it. For this reason, the development of tools that provide fast results but yet of acceptable accuracy is highly desirable.

In the present work we address this issue through the use of specific reaction parameters (SRP) for semi-empirical methods (as implemented in MOPAC [1]) that will best describe a reference set of *ab initio* points within a given accuracy. To this purpose, we define a target *rms-like* function that contains the weighted differences between energies and frequencies of the normal modes of the selected molecule. This function is then minimized by a series of codes/scripts that rely on the non-linear optimization NLOpt library [2]. In our particular implementation, we use the Multi-Level Single-Linkage (MLSL) global optimization algorithm [3], coupled with the Bound Optimization BY Quadratic Approximation (BOBYQA) for a subsequent local optimization [4].

We have tested this methodology for the fit of the ground state PES of a series of systems of increasing dimensionality, namely: NO (1D), NO₂ (3D) and HONO (6D). All single point *ab initio* calculations have been carried out at the Second-Order Perturbation Theory of Complete Active Space Self-Consistent Field level (CASSCF//CASPT2), using the ANO-L basis sets. We have subsequently used these SRP-PES for the computation of vibrational eigenstates with an standard approach and the Lanczos diagonalization as well as with the Multiconfigurational Time-Dependent Hartree (MCTDH) method [5]. Our preliminary results indicate that the optimized SRP constitute an efficient way of computing ground state PES for small-medium systems.

References

- [1] J. Stewart. Mopac2016. <http://openmopac.net/>.
- [2] S.G. Johnson. The NLOpt nonlinear-optimization package. <http://ab-initio.mit.edu/nlopt>.
- [3] A.H.G. Kan and G.T. Timmer. *Math. Program.*, 39:57–78, 1987.
- [4] M.J.D. Powell. *Cambridge NA Report NA2009/06, University of Cambridge*, pages 26–46, 2009.
- [5] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, and H.D. Meyer. *Phys. Rep.*, 324:1–105, 2000.

Capture of CO₂ using hydrates crystallization: alternative mechanism for gas treatment in post-combustion.

Carla T. RODRIGUEZ, Claire PIRIM, Bertrand CHAZALLON.

Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 – PhLAM-Physique des Lasers Atomes et Molécules, CERLA – Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Applications, F-59000, Lille, France.

Carbon dioxide (CO₂) is a sub-product derived from the burning of fossil fuels and coal both useful for power generation and other industrial activities (e.g. steel making). Once the CO₂ is released in large concentrations, it becomes one of the main greenhouse gases. Consequently, CO₂ pollutes the atmosphere and affects negatively the radiative balance of the Earth.¹ Despite the extensive research performed to develop renewable energy, current fossil fuels-based energy is still the main source of production and is predicted to remain that way for at least several decades.² Therefore, a number of authors have investigated the carbon capture and storage (CCS) technology in attempt to moderate anthropogenic CO₂ emissions using the hydrate-based separation process (HBSP). This method consists of separating CO₂ molecules emitted during combustion processes and capture them selectively in a water molecule's lattice (hydrate). For this reason, HBSP is getting considerable attention as an alternative mechanism for trapping and recovering energy.

This work investigates the separation and capture of CO₂ from CO₂+N₂ (nitrogen) gas mixtures, using different CO₂/N₂ ratio and TBAB (tetra-n-butyl ammonium bromide) aqueous solution of different concentrations. TBAB is used as a thermodynamic promoter to reduce the required hydrate formation pressure facilitating the guest-gas trapping into the semi-clathrate structures. Phase diagrams are determined in the temperature range from 280 K to 287.5 K (between 7°C and 14.5°C) and in the pressure range from 3.7 to 5 MPa. The corresponding structure discrimination of the semi-clathrates is established in-situ by Raman spectroscopy.³ Additionally, the specific signature of a distinct phase previously reported as a polymorphic phase^{4,5} was observed. Finally, further analysis was developed, calculating the CO₂ molar fraction in the hydrates (zCO₂) and the corresponding separation factor indicating an increase in selectivity close to the dissociation temperature.

Keywords: Semi-clathrates, Raman spectroscopy, high-pressure, Tetra-n-butyl ammonium bromide, CO₂ capture.

References:

- (1) Hansen, J.; Nazarenko, L.; Ruedy, R.; Sato, M.; Willis, J.; Del Genio, A.; Koch, D.; Lacis, A.; Lo, K.; Menon, S.; Novakov, T.; Perlwitz, J.; Russell; Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications. *Science*, 2005, 308, 1431.
- (2) Qi, G.; Wang, Y.; Estevez, L.; Duan, X.; Anako, N.; Park, A.; Li, W.; Jones, C.; Jiannelis, E. High Efficiency Nanocomposite Sorbents for CO₂ Capture Based on Amine-Functionalized Mesoporous Capsules. *Energy Environmental Sci.* 2011, 4.
- (3) Chazallon, B.; Noble J. A.; Desmedt, A. Spectroscopy of Gas Hydrates: From Fundamental Aspects to Chemical Engineering, Geophysical and Astrophysical Application. In *Gas Hydrates 1, Fundamentals, Characterization and Modeling*; Broseta, D.; Ruffine, L.; Desmedt, A., Eds.; Wiley-ISTE: London, 2017; p.302.
- (4) Chazallon, B.; Ziskind, M.; Carpentier, Y.; Focsa, C. CO₂ Capture Using Semi-Clathrate of Quaternary Ammonium Salt: Structure Change Induced by CO₂ and N₂ Enclathration, *J. Phys. Chem.* 2014, 118, 13440.
- (5) Hashimoto, H.; Yamaguchi, T.; Ozeki, H.; Muromachi, S. Structure-driven CO₂ Selectivity and Gas Capacity of Ionic Clathrate Hydrates, *Nature Scientific report*, 2017, 7, 17216.

RESUMES

Doctorants 2^e année

Communications orales

Florent BESSIN
Doctorant en 2^{ème} année
Equipe photonique (PHLAM/IRCICA)
Encadrants : Arnaud MUSSOT, Matteo CONFORTI

Etude de l'instabilité de modulation dans les cavités fibrées en régime de dispersion faible et dynamique temporelle.

En optique, l'instabilité de modulation (IM) résulte de l'interaction de deux effets, la dispersion, et la non-linéarité Kerr (l'indice du milieu dépend de l'intensité du signal). Elle se caractérise par l'amplification exponentielle d'une faible perturbation et par la génération de bandes spectrales autour de la fréquence de pompe. Dans les cavités fibrées ce processus s'observe également, cependant la périodicité du système ajoute un degré de liberté supplémentaire : la phase accumulée au cours de la propagation, et complexifie le système. La plupart des études en cavité sur l'IM, à ce jour, ont été réalisées dans des régimes de fortes dispersions où le développement de Taylor de la constante de propagation limité aux premiers ordres suffit à décrire la dynamique du système. Dans des régimes de dispersions faibles les nouvelles fréquences générées par l'IM apparaissent loin de la fréquence de pompe, les termes de dispersion d'ordre supérieur doivent alors être pris en compte et modifient le processus d'IM. Ils sont en particulier responsables de l'apparition de nouvelles bandes spectrales prédites par la théorie et confirmées par nos résultats expérimentaux ainsi que les simulations numériques réalisées. Ces résultats ont par ailleurs fait l'objet d'un article [1], et deux présentations orales en conférences internationale [2] et nationale [3]. Dans un second temps peu d'études expérimentales ayant été réalisées dans les cavités fibrées pour caractériser l'IM dans le domaine temporel, nous avons donc construit une cavité permettant d'observer les deux comportements principaux attendus. Ces deux comportements appelés mode P1 et P2 correspondent à des oscillations d'IM, respectivement en phase et en opposition de phase tour à tour. Nous avons pu observer ces deux modes expérimentalement présentant des oscillations de l'ordre de la picoseconde, par l'utilisation d'équipement de hautes performances (lentille temporelle) avec une résolution sub-picoseconde. Nos résultats concordent avec les prédictions théoriques et les simulations numériques, et nous prévoyons par la suite de caractériser en parallèle la dynamique spectrale afin de déterminer intégralement l'évolution du système.

Article :

- [1] F. Bessin, F. Copie, M. Conforti, A. Kudlinski, et A. Mussot, « Modulation instability in the weak normal dispersion region of passive fiber ring cavities », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 19, p. 3730-3733, oct. 2017.

Conférences :

Internationale :

- [2] F. Bessin, F. Copie, M. Conforti, A. Kudlinski, et A. Mussot, « Modulational instabilities in the weak normal dispersion region of uniform fiber ring cavities », in *2017 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*, 2017, p. 1-1.

Nationale :

- [3] F. Bessin, F. Copie, M. Conforti, A. Kudlinski, et A. Mussot, « Instabilité de modulation dans une cavité fibrée monostable en régime de dispersion normale », 2017, *Journées Nationales d'Optique Guidée*

Approches de sous-systèmes pour la modélisation de molécules contenant des éléments lourds en phase liquide et adsorbés sur des surfaces

Yassine Bouchafra

Directeurs : André Severo Pereira Gomes, Valérie Vallet

Dans les calculs de la structure électronique, l'étude des systèmes étendus représente un défi majeur. En effet, les méthodes les plus exactes ne sont pas applicables dans plusieurs modèles réels, qui peuvent contenir un grand nombre d'atomes, en vertu de la quantité de mémoire et de temps de calcul demandé. La situation devient plus compliquée si nous traitons des éléments lourds où les effets relativistes sont présents. Cependant dans plusieurs cas, comme la solvatation, l'intérêt principal réside dans le calcul des propriétés d'une petite partie du système total et le reste n'est important que par son effet. Dans ce cadre, l'idée de concentrer l'effort de calcul sur les parts du système où une description précise est requise présente une issue.

La méthode 'Frozen Density Embedding' (FDE), basée sur la division de la densité électronique totale du système en sous-systèmes (nommés ici système d'intérêt et environnement, respectivement) dont l'interaction mutuelle est assurée à l'échelle quantique, à travers du potentiel d'embedding, est un outil puissant pour traiter ce genre de systèmes.

Dans la première partie de ce travail, nous étudions l'impact de la solvatation aqueuse sur le potentiel d'ionisation des halogénures X^- ($X = F, Cl, Br, I, At$), en utilisant une stratégie multi-échelle qui combine des calculs de la dynamique moléculaire classique (où l'halogénure est au cœur de gouttelettes), avec des calculs de la fonctionnelle de la densité électronique et de la méthode du cluster couplé. Les résultats obtenus montrent un bon accord entre théorie et expériences, et proposent des données pour l'astate, un élément potentiellement intéressant pour la médecine nucléaire, mais que, compte tenu de son court temps de demi-vie ($\sim 7h$), est difficile à manipuler expérimentalement.

Dans la suite, nous poursuivrons nos études sur des gouttelettes, notamment pour examiner les effets de solvant lorsque les halogénures s'approchent des interfaces air-liquide. En plus, nous nous pencherons sur la construction de modèles théoriques pour la description de spectres d'ionisation de cœur pour des espèces atomiques ou moléculaires adsorbées sur des surfaces de glace.

Analysis of the overestimation of the infrared intensity of the C-H stretching band in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PhD student : Hugo Geindre

Supervisor : Daniel Peláez

2nd year

The infrared spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and related systems, such as fullerenes, have been extensively studied both from an experimental and from a theoretical perspective [1]. In particular in the astrophysical community, the interest in their IR signatures lies in the fact that PAH-like molecules (and/or clusters thereof) are most likely the carriers of the so-called Aromatic Infrared Bands (AIBs) [2]. In this sense, only recently the first unambiguous assignment of an AIB band has been achieved [3].

Typically, the determination of the vibrational structure of large systems (PAH included) relies on vibrational second-order perturbation theory (VPT2) calculations on a potential energy surface (PES) expanded in a Taylor series up to fourth order [4]. The VPT2 method in conjunction with the Density Functional Theory (DFT) has been shown to be very efficient in the computation of anharmonic vibrational energy levels, with the exception of some types of resonances. In the specific case of PAHs, this approach has been shown to be able to predict to a very good agreement the frequencies and intensities of most of the IR bands of PAHs. However, the intensity of the C-H stretching band is constantly overestimated [5]

With this problem in mind, we have carried out a systematic investigation of the IR spectrum, more specifically, of its C-H stretching region, for two related molecules, benzene and the smallest PAH, naphthalene. To this end, we have computed and compared the harmonic and anharmonic IR spectra of these two systems with several DFT functionals, with the Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) and with its Second-order Perturbation extension (CASPT2).

References :

[1] G. Rouillé, C. Jäger, M. Steglich, F. Huisken, T. Henning, G. Theumer, I. Bauer, and H. Knölker. *Chem. Phys. Chem.*, 9, 2008

[2] A. G. G. M. Tielens *Rev. Mod. Phys.*, 85, 2013

[3] E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, and J. P. Maier. *Nature*, 523, 2015

[4] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, 122, 2005

[5] C. J. Mackie, A. Candian, X. Huang, E. Maltseva, A. Petrigiani, J. Oomens, W. J. Buma, T. J. Lee, and A. G. G. M. Tielens. *J. Chem. Phys.*, 143, 2015.

Modeling the effect of heat stress time profiles on cell survival

PhD student: Mohamed Tahar Ladjimi

Thesis supervisor: Emmanuel Courtade

Co-supervisors: Benjamin Pfeuty and Quentin Thommen

Hyperthermia has been widely used as an anti-cancerous treatment. Heat stress or heat shock causes proteins to misfold and hence to lose their functionality, leading to a weakening of the cell. In a previous work, we derived a minimal data driven mathematical model of the cellular heat shock response network (HSRN) of HeLa cells [1].

The present study aims to derive a mathematical description of the cellular viability upon Heat Stress condition. Our description links the HSRN with a cell survival function in order to describe both dose response curve experimentally obtained with HeLa cell line and thermotolerance assay (thermotolerance is a resistance to subsequent thermal stress, acquired by pre-exposed cells) [2].

The cellular viability is shown to depend strongly on the temporal profile of the thermal protocol. This feature is not captured by the standard thermal dose definition CEM43 (cumulative equivalent minutes at 43°C) that is established by using square-shaped time profile [3]. In particular, we show that both the steepness and the asymmetry of the thermal stress profile can have a strong impact on cell survival. More generally, these results support the idea that well-designed temporal monitoring of therapeutic treatments can help improving their cost-benefit based efficiency.

Key words : heat shock response, cell death, thermotolerance, signaling pathways, mathematical modeling, CEM43.

[1] : Sivéry A, Courtade E, Thommen Q, « A minimal titration model of the mammalian dynamical heat shock response », *Physical Biology*, 2016, 13

[2] : Gerner EW, Boone R, Connor WG & al, « A transient thermotolerant survival response produced by single thermal doses in Hela cells », *Cancer Research*, 1976, 36, 1035-1040.

[3] : Sapareto SA and Dewey WC, « Thermal dose determination in cancer therapy », *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, 1984, 10, 787 800.

Corentin Naveau
Doctorant en 2^{ème} année
Equipe photonique

Directeurs de thèse : Arnaud Mussot et Pascal Szriftgiser

Etude approfondie du processus d'instabilité de modulation dans les fibres optiques via une caractérisation distribuée en intensité et en phase des ondes mises en jeu

Les fibres optiques constituent une plateforme unique pour étudier l'un des phénomènes les plus prolifiques et controversés de la physique moderne que sont les récurrences de Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou (FPUT), qui se manifestent par des cycles de croissance et décroissance d'un peigne de bandes latérales à partir d'une onde de pompe faiblement modulée via l'instabilité de modulation (IM). Cependant, la brisure de symétrie spontanée de la récurrence d'IM n'avait encore jamais été observé du fait des limitations intrinsèques des réalisations expérimentales. La première partie de ma thèse consistait donc en l'amélioration d'un montage expérimental original qui nous permet de reconstruire l'évolution longitudinal en amplitude et en phase de composantes spectrales via une détection hétérodyne du signal rétrodiffusé. En contrôlant précisément le profil d'entrée de l'onde de pompe avec une modulation induite, nous sommes capables d'observer deux différents types de comportement des récurrences FPUT associés à la brisure de symétrie évoquée précédemment. Le système a ensuite été amélioré afin de pouvoir reconstruire l'évolution de deux composantes spectrales supplémentaires, ce qui nous permet de remonter à la dynamique temporelle du système via la transformée de Fourier inverse.

L'observation de la thermalisation des récurrences FPUT dans des fibres longues ainsi que de leur comportement dans les fibres oscillantes constituent certains des prochains objectifs de ma thèse.

Publication :

- A. Mussot, C. Naveau, M. Conforti, A. Kudlinski, F. Copie, P. Szriftgiser and S.Trillo, Fibre multiwave-mixing combs reveal the broken symmetry of Fermi-Pasta-Ulam recurrence, Nature Photon. (accepted)

Conférences :

Internationales :

- C. Naveau, P. Szriftgiser, F. Copie, M. Conforti, A. Kudlinski, S.Trillo and A. Mussot, Non-invasive distributed characterization in phase and intensity of the nonlinear stage of modulation instability, OFC 2018

- A. Mussot, P. Szriftgiser, C. Naveau, M. Conforti, A. Kudlinski, F. Copie, and S.Trillo, Non-destructive phase and intensity distributed measurements of the nonlinear stage of modulation instability in optical fibers, Photonic West 2018 (invited)

- A. Mussot, P. Szriftgiser, C. Naveau, M. Conforti, A. Kudlinski, F. Copie, and S.Trillo, Observation of broken symmetry in modulation instability recurrence, CLEO Munich 2017 (post-deadline)

Nationale:

- A. Mussot, P. Szriftgiser, C. Naveau, M. Conforti, A. Kudlinski, F. Copie, and S.Trillo, Observation de la brisure de symétrie des récurrences d'instabilité de modulation, JNOG 2017

Characterization of soot particles and their precursors produced by the combustion of biofuels: in-situ LII/LIF and on-line L2MS investigations

PhD student: NGO Linh Dan
Supervisors: Eric Therssen (PC2A)
Yvain Carpentier (PhLAM)

With the development of industries and technologies, the demand of energies is rising day by day, especially for transportation fuel. However, more than 90% of fuels used today are petroleum-based [1]. In order to become more independent to fossil fuels and reduce the greenhouse gas emissions, renewable fuels have been studied to be introduced neat or as blend in conventional fuels. However, the effects of emissions from these biofuels on environment, especially non-volatile particulate matter and volatile species, are still not fully studied. In this PhD project, we aim to understand the formation of soot particles and their precursors produced by the combustion of different oxygenated biofuels. N-butanol, iso-butanol and methyl tetrahydrofuran are chosen to be studied due to their favorable lower heating value (LHV) and similar properties as flash point, fusion point, vapor pressure and density compared to kerosene. The fuels are burnt in a home-made burner that equipped with a direct injection high efficiency nebulizer (DIHEN) and a swirl air shield (swirl number 1.2). The flame is investigated using in-situ LII and LIF for mapping respectively soot particles and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with the 2nd harmonic (532 nm) beam of a Nd-YAG laser. In parallel, the flame is also sampled on-line or off-line at different heights above the burner (HABs) with a dilutive microprobe. Afterwards, two-step laser mass spectrometry (L2MS) is used to investigate the surface chemical composition of the samples collected from the flame. The first results on evolution of soot and PAHs formation along the height of the flames from LII and LIF signals will be showed. The chemical composition of soot particle's surface regarding on the nature of the fuel, and different HABs from L2MS mass spectra, as well as the perspective of the next steps of this PhD project, will also be presented in the presentation.

[1] Tran et al. Influence of the biofuel isomers diesel ether and n-butanol on flame structure and pollutant formation in premixed n-butane flames. *Combustion and flame* 175 (2017) 47-59.

Theoretical and experimental study of the peroxy radical uptake on organic aerosol surfaces

**Antoine ROOSE^{1,2}, Denis DUFLOT¹, Céline TOUBIN¹, Sébastien DUSANTER²,
Véronique RIFFAULT²**

Mail : antoine.roose@ed.univ-lille1.fr

1 Univ. Lille, CNRS, UMR8523 – PhLAM – Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

2 IMT Lille Douai, Univ. Lille – SAGE - Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, F-59000, France

Abstract:

Many uncertainties are still associated to chemical mechanisms used in atmospheric models, in particular for RO_x radicals (OH + HO₂ + RO₂). Recent measurements of OH and HO₂ in forest areas characterized by low NO_x (NO₂ + NO) concentrations indicate that models usually overestimate peroxy radical concentrations. Those studies showed that models may not be reliable. Indeed, an overestimation of the peroxy radicals can lead to an overestimation of the oxidative capacity of the troposphere as these radicals are the main source of OH, one of the most important oxidative species in the atmosphere. One explanation may be the occurrence of heterogeneous processes (uptake) on the surface of aerosols. While recent studies have reported uptake coefficients of HO₂ on aerosols, the uptake of RO₂ radicals has yet to be investigated.

The aim of this work is to investigate the HO₂ and RO₂ uptakes on organic aerosol surfaces, both theoretically and experimentally.

The theoretical study is carried out at the molecular scale using quantum mechanics (QM) and molecular dynamics (MD) methods. The structural and energetic properties of the generated aerosols will be detailed. Beside, an experimental setup (Aerosol Flow Tube, AFT) has been built and the first validation steps will be explained.

Acknowledgments:

The authors thanks labex CaPPA for funding and the CPER Climibio.

Directeur de these : Dr. Denis Dufлот

Co-directrice : Pr. Véronique Riffault

Encadrants : Pr. Céline Toubin & Dr. Sébastien Dusanter

NOM DU THESARD : TANDJE

PRENOMS : SOUROU HUGUES ARSENE

DIRECTEUR DE THESE : Laurent BIGOT

ENCARDREUR : Esben ANDRESEN

LABORATOIRE : PhLAM

ANNEE DE THESE : 2

Sujet : Transmissions haut-débit par modes à moment angulaire orbital

Résumé

Les fibres optiques à saut ou à gradient d'indice sont très utilisées pour les transmissions longues (intercontinentale, épine dorsale) et courtes distances (datacenter, réseaux d'accès).

La montée incessante des services Internet et du nombre d'utilisateurs d'Internet rend cependant nécessaire l'augmentation de la capacité des réseaux fibrés. Les fibres utilisées aujourd'hui pour les transmissions à très haut débit utilisent seulement le mode fondamental (noté LP_{01} , dans l'approximation de faible guidage) pour transmettre les informations : on parle de fibres monomodes. Une des idées pour augmenter la capacité des réseaux fibrés est d'utiliser simultanément différents modes transverses que peut supporter une fibre légèrement multimode (Few-Mode Fiber). De nombreuses études ont été faites dans ce sens depuis 2010, majoritairement sur des fibres supportant les modes LP (Linéairement Polarisés) et plus récemment sur des fibres à modes OAM (Orbital Angular Momentum), i.e. des modes à phase hélicoïdale et à polarisation circulaire.

Les modes LP sont ceux qui apparaissent dans les fibres en condition de faible guidage et ils sont obtenus par combinaison linéaires des modes vectoriels considérés comme les « vrais » modes de la fibre. Une autre combinaison des modes vectoriels permet d'obtenir des modes OAM, modes dont les propriétés de symétrie permettent de limiter le couplage. L'existence et la stabilité de tels modes est favorisée dans le cas de fibres optiques à cœur annulaire présentant un fort contraste d'indice avec la gaine.

Nos travaux de thèses portent sur l'étude, la conception et la réalisation de fibres OAM présentant de faibles couplages entre modes, pour application au transport de données mais également pour étude en photonique non-linéaire. Les fibres étudiées sont des fibres à cœur annulaires réalisées par les méthodes conventionnelles de fabrication de fibres, possédant des rayons internes/externes et des indices d'anneau optimisés. Cependant, nous avons également conçu et fabriqué une fibre optique micro-structurée adaptée au guidage de modes OAM.

Caractérisation du contenu modal et amplification dans les fibres optiques légèrement multimodes

Jean YAMMINE

Thèse dirigée par :

Laurent BIGOT

Esben ravn ANDRESEN

Les débits maximaux envisageables dans les réseaux de télécommunications fibrés monomodes actuels sont aujourd'hui en partie limités à des valeurs avoisinant 100 Tbits/s. L'utilisation de fibres optiques légèrement multimodes (FMF) et de la technique de multiplexage modal (MDM) apparaît depuis quelques années comme une solution qui permet de dépasser ces limites.

Afin de pouvoir évaluer les potentialités offertes par ce nouveau type de fibres, il est nécessaire de modéliser et d'étudier leur contenu modal en fonction des conditions d'utilisation. La première partie de la thèse porte sur la mise en œuvre d'une méthode d'analyse du contenu modal de fibres optiques légèrement multimodes, via la mesure de leur matrice de transmission en utilisant un modulateur spatial de lumière (SLM). Cette méthode a été bien mise en place et nous en avons validé les performances en caractérisant une FMF supportant 12 modes spatiaux (7 groupes de modes linéairement polarisés « LP »). Cette technique est actuellement appliquée à l'étude d'autres types de fibres, comme les fibres à grande aire effective et les fibres à cœur en anneau utilisées pour guider des modes à moment orbital angulaire (OAM).

Un autre défi à relever pour implémenter le MDM en pratique est de disposer de répéteurs pouvant amplifier un nombre précis de mode d'une manière égalisée le long d'une chaîne de transmission. Dans ce contexte, la deuxième partie de la thèse consiste à approfondir les travaux déjà initiés au sein de notre équipe afin de proposer de nouvelles géométries de fibres amplificatrices et de les fabriquer, pour test dans le cadre du projet FUI-MODAL. Ces travaux portent sur des fibres actives guidant les modes LP et également des structures de fibres amplificatrices pour des modes OAM.

RESUMES

Doctorants 3^e année (et plus)

Posters

Nissrine ALHELOU

3^{ème} année de thèse

Résumé

Titre de la thèse :

Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants

Au cours de ces dernières années, il s'est avéré que la dosimétrie des rayonnements ionisants requière des composants permettant une détection en temps réel, dans des environnements sévères et dangereux, faits de matériaux à la fois sensibles à de faibles irradiations, mais également durcis pour les fortes doses. Dans cette thèse, nous avons étendu la gamme des matériaux scintillants en utilisant des verres de silice dopés soit au cuivre soit au cérium, élaborés par le procédé sol-gel, pour les étudier sous irradiations. Les niveaux d'énergie ainsi que les effets des différents types d'irradiations (X, γ et protons) sur nos verres ont été identifiés par plusieurs techniques de caractérisations spectroscopiques. Dans certains cas, une guérison thermique est nécessaire pour effacer les défauts créés par irradiation et rétablir l'état initial de ces verres. En parallèle, nous avons réalisé un montage fibré ayant comme partie active un barreau de silice dopé. Ce dernier est connecté en ses 2 extrémités à une fibre optique de transport pour étudier la réponse en radioluminescence (RL) ainsi qu'en luminescence optiquement stimulé (OSL) sous rayons X. Le but est de sonder les potentialités de ces matériaux pour mesurer les débits de doses ainsi que les doses extrêmes (allant de quelques μGy jusqu'au kGy), ceci en étudiant la linéarité des réponses RL et OSL. Une modélisation a également été mise en place pour simuler la réponse de ces verres en RL et en thermoluminescence (TL). Les perspectives de ce travail concernent des études similaires mais cette fois-ci avec des verres codopés (cuivre et cérium) ainsi que l'ouverture à d'autres dopants.

Résumé de thèse – 3^{ème} année

Patrick Bulot

Titre du sujet de thèse : Étude et réalisation sur tour de fibrage de capteurs à réseaux de Bragg pour environnements extrêmes

Directeur de thèse : Marc Douay (PhLAM – Laboratoire Physique des Lasers, Atomes et Molécules)

Responsable de thèse : Guillaume Laffont (CEA LIST – LCAE – Laboratoire Capteurs et architectures électroniques)

Date de début de thèse : 01/11/2015

Cette thèse est réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le PhLAM et le LCAE (CEA LIST).

Résumé :

L'industrie et la recherche ont besoin de capteurs non invasifs pour des températures supérieures à 350 °C, dans le but de contrôler la température de procédés (ex. : réacteurs d'avions, réacteurs nucléaires, etc.). Les réseaux de Bragg dans les fibres optiques répondent à ce besoin du fait de leur compacité.

L'objectif final du projet dans lequel la thèse s'inscrit est la réalisation en continu sur tour de fibrage de capteurs à réseaux de Bragg résistant aux hautes températures. Le travail en continu sur tour de fibrage (fabrication de la fibre optique, puis inscription du réseau dans celle-ci) permet d'améliorer la fiabilité des réseaux de Bragg et de diminuer leur coût de fabrication.

Des essais d'application de nouveaux types de revêtement sur fibres optiques sont donc réalisés sur des réseaux de Bragg par dip-coating en laboratoire, mais aussi sur fibres optiques lors de leur fabrication au niveau de la tour de fibrage de la plateforme Fibertech-Lille d'IRCICA. Ces réseaux de Bragg et ces fibres sont ensuite testés en température jusqu'à 500°C. On vérifie alors la tenue thermique du revêtement et l'effet du revêtement sur les capteurs à réseaux de Bragg en fonction de l'épaisseur d'application.

En collaboration avec le LCAE (CEA List), des essais d'inscription de réseaux de Bragg par laser femtoseconde sont réalisés dans des fibres optiques pour élaborer des capteurs pour hautes températures en des temps d'inscription courts pour le futur travail sur tour de fibrage. En parallèle, des mesures de diffusion Rayleigh par OFDR (optical frequency domain reflectometry) sont réalisées sur des fibres fabriquées à IRCICA pour des mesures de température à 800°C.

Caractérisation physico-chimique de composés organiques volatils biogéniques et de leurs hydrates

Mhamad Chrayteh, Pascal Dréan, Thérèse Huet

Les terpènes et terpénoïdes sont une famille de molécules abondamment émises par la végétation et en grandes quantités. L'isoprène, les pinènes (α et β), le limonène sont des exemples emblématiques de cette famille de composés. Relâchés dans l'atmosphère, ces molécules s'oxydent avec le radical hydroxyle, l'oxygène et l'ozone pour produire des aérosols organiques secondaires dont les étapes de la formation sont loin d'être comprises [1]. En particulier, l'eau atmosphérique pourrait jouer un rôle important. Nous avons cherché à montrer comment des molécules d'eau pouvaient se lier à ces molécules. Nous avons en particulier centré nos études sur quatre d'entre elles : le myrténal et le périllaldehyde qui sont deux aldéhydes produits d'oxydation de l' α -pinène et du β -pinène, ainsi que deux cétones : la verbénone et la fenchone.

Nous utilisons des calculs de chimie quantique *ab initio* et DFT pour optimiser les structures d'hydrates possibles, dont l'existence peut être ensuite confirmée expérimentalement en recherchant leur signature spectrale par spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier et en jet supersonique dans la gamme 2 - 20 GHz. Nous sommes arrivés à analyser le spectre de plusieurs monohydrates, dihydrates et trihydrates de ces molécules. Nous utilisons de l'eau marquée à l'oxygène 18 (H_2^{18}O) pour confirmer les structures des complexes trouvés et déterminer l'arrangement des molécules d'eau.

Parmi ces résultats nous présenterons en particulier les complexes du myrténal, ainsi que les résultats obtenus sur les trihydrates de la verbénone et de la fenchone.

Référence :

[1] Y. Yokouchi, Y. Ambe, Atmos. Environ. 41 (SUPPL.) (2007) 192–197.

Combinaison de la chimie quantique et la dynamique moléculaire pour l'étude théorique de la réactivité du Chlore radicalaire avec les particules d'acides gras

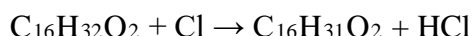
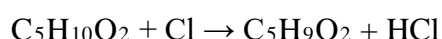
C. Fotsing-Kwetché, D. Duflot, C. Toubin

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), UMR CNRS 8523

Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex

Les atomes de chlore jouent un important rôle dans la réduction des molécules hydrocarbonées, et en particulier à la surface des aérosols de la couche limite marine [1]. Il ressort des expériences réalisées par Mendez et al. [2] sur la réactivité des particules de sel avec l'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) que l'abstraction de l'hydrogène par le chlore est la première étape du processus. A cause de la taille de l'acide palmitique, nous avons choisi l'acide valérique ($C_5H_{10}O_2$) comme modèle pour calibrer les méthodes de calcul quantiques et hybrides QM/MM.

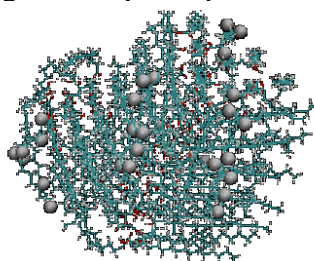
Les réactions suivantes ont été étudiées en phase gaz puis en présence d'un agrégat d'acides gras ou d'acides valériques :



En phase gazeuse, la recherche des extrema (minima et états de transition), les calculs des profils énergétiques en coordonnées internes de réaction (IRC) ont été effectués au niveau DFT avec la base 6-311++G** avec le code Gaussian 09. Les énergies relatives ont été corrigées par des méthodes CBS/DF-LUCCSD(T) avec le code MOLPRO.

Nous avons construit des agrégats d'acides valériques et d'acides palmitiques par dynamique moléculaire en utilisant le code GROMACS et le champ de force AMBER. Pour modéliser l'abstraction de l'hydrogène à la surface de l'agrégat en prenant en compte explicitement l'effet de l'environnement, nous avons utilisé l'approche QM/MM ONIOM implémentée dans Gaussian 09.

Les taux de réaction obtenus en phase gaz et en phase particulaire sont comparés et discutés.



Références

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, Phys. Chem. Chem. Phys. **11** 7760 (2009)
- [2] M. Mendez et al., Atmos Chem. Phys. **13** 11661 (2013).

Sujet de la thèse :

Étude expérimentale des sections efficaces de diffusion de l'eau légère en spectre thermique, de leur dépendance en température et quantification des incertitudes associées.

Doctorant :	Vaibhav JAISWAL
Date du début de la thèse :	01/10/2015
Laboratoire :	PhLAM & IRSN
Tuteur de thèse :	Florent REAL, Luiz LEAL
Directeur de thèse :	Valérie VALLET

Safety analysis and design of nuclear systems rely on accurate computer simulation tools. These simulation tools take in basic nuclear cross-section data as an input to estimate the safety parameters of the nuclear systems and ensure its normal operation. Light water is the most widely used moderator in thermal nuclear reactors, such as pressurized water reactors (PWRs). Thermal scattering cross-sections are governed by the structure and dynamics of the water molecule. In the standard thermal scattering libraries, these effects are described by the $S(\alpha, \beta)$ function which is often termed as thermal scattering law (TSL). Until recently, standard TSL data libraries have relied mostly on experimental data measured in the 60s and are based on physics models. Consequently, we still observe some discrepancies between the evaluation and benchmark results at reactor normal operating conditions, even with the most recent TSL data libraries. Experimental TSL for high temperature and pressure are very scarce. New experimental TSL data will support the development of a model-free thermal scattering evaluation, thus avoiding approximations. High resolution double-differential cross-section (DDXS) of light water at high temperature and pressure is of interest to the reactor physics community. In addition, quantification of experimental uncertainties, both the systematic and statistical plays a very important role in generating the data covariances and helps in cross-section validation.

Accurate TSL for light water are of prime importance for reactor physics applications and criticality safety studies. To generate new TSL for light water with a model-free approach, IRSN has performed inelastic neutron scattering measurements at two time-of-flight spectrometers, namely the IN4c and IN6, at the Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble. These two spectrometers allowed high resolution spectroscopy with a flexible energy and momentum transfer range. A corresponding set of molecular dynamics (MD) simulations using the POLARIS code with the TCPE potential has been carried out to complement this experimental data. DDXS, both from the experiment and MD simulations at different temperatures and pressures have been analyzed. Using experiments and MD simulations, the accuracy and reliability of the existing cross-section data can be improved and the uncertainties in the cross-sections can be quantified. A new TSL data library for light water incorporating both, the TOF experimental data from ILL and MD simulations has been developed and its validation with existing benchmarks is in process. The outcome of this study will lead to a better interpretation of the impact of temperature and pressure on TSL.

Modélisation de systèmes contenant des Actinides : Repousser les limites des méthodes quantiques

Sophie Kervazo

Directeurs : Valérie Vallet, Paul Ayers

Co-directeurs : Florent Réal, André Severo Pereira Gomes

Quel est le point commun entre votre ordinateur et le polyéthylène ? Les actinides ! Même si la dernière ligne du tableau périodique est fascinante par ces utilisations, les travaux de ma thèse se concentrent non pas sur les applications des systèmes contenant ces atomes, mais sur leur modélisation. Cette dernière est importante, car elle permet d'explorer, comprendre et prédire les propriétés associées à ces éléments à l'échelle microscopique. Cependant, de par leur taille (nombre d'électrons importants, Z élevé), ils présentent un réel challenge pour la chimie théorique.

Au cours de cette thèse orientée sur la modélisation des actinides, je me suis focalisée sur 2 sujets :

Le premier, au cœur des thématiques du labex CaPPA, est la détermination des propriétés thermodynamiques de trois oxydes et oxyhydroxydes de Plutonium (cf Fig 1) pour la caractérisation de la composition du dégagement gazeux lors d'un feu de solvant dans la séparation de l'Uranium et du Plutonium. Dans ces systèmes, le nombre d'atomes est restreint, mais la corrélation électronique (interaction entre électrons dans un système quantique) est fondamentale et impose l'utilisation de méthodes post-Hartree-Fock. De plus, les effets relativistes jouent un rôle important, notamment l'interaction spin-orbite ce qui complexifie encore les calculs et augmente leur durée.

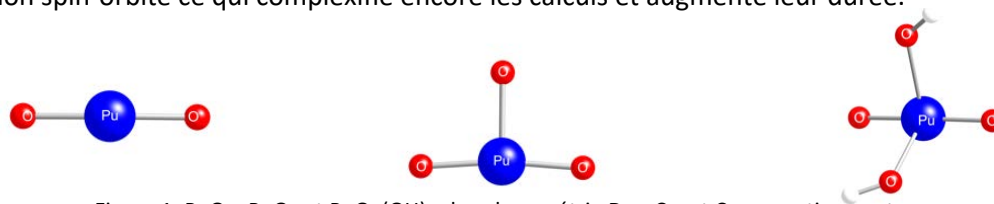


Figure 1: PuO_2 , PuO_3 et $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ dans la symétrie D_{2h} , C_{2v} et C_2 respectivement

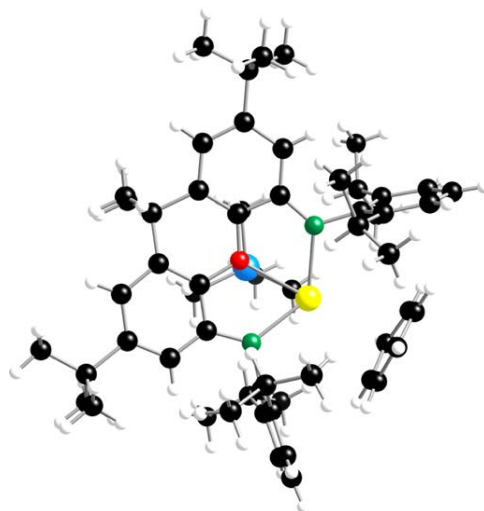


Figure 2: An-alkyl cation (An = U, Th) coordinated with benzene.

Le second projet, en collaboration avec David Emslie, expérimentateur à McMaster (Hamilton, Ontario, Canada), est l'exploration de la liaison entre un actinide (U et Th)/métal (Zr) et de l'arène amenée par le solvant. L'activité du catalyseur ci-contre pour la synthèse du polyéthylène, est à la fois dépendante du centre métallique et du type de solvant (voir Tableau 1). Cette dépendance, inconnue jusqu'à présent, peut être rationalisée grâce à une modélisation fine de l'interaction (énergie de liaison) entre l'arène et le centre métallique, dont la décomposition peut être réalisée.

D'un point de vue méthodologique, bien que les effets relativistes et les effets de dispersion restent importants, contrairement aux systèmes exposés précédemment, le défi est imposé par le nombre d'atomes. Pour explorer l'interaction métal-arène, les géométries sont ~~refé~~-optimisées avec la DFT et comparées aux données expérimentales puis l'énergie de liaison est décomposée.

Table 1 : Activité du catalyseur en fonction du centre métallique et du solvant.

Solvant	U	Th	Zr
Benzène	X	X	?
Toluène	X	X	✓
Fluorobenzène	✓	✓	?

Bloch-Messiah decomposition and Magnus expansion for parametric down-conversion with monochromatic pump

Tobias Lipfert,^{1,*} Dmitri B. Horoshko,^{1,2,†} Giuseppe Patera,¹ and Mikhail I. Kolobov¹

¹*Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics, NASB, Nezavisimosti Ave. 68, Minsk 220072 Belarus*

(Dated: March 28, 2018)

We discuss the Bloch-Messiah decomposition for the broadband squeezed light generated by type-I parametric down-conversion with monochromatic pump. Using an exact solution for this process, we evaluate the squeezing parameters and the corresponding squeezing eigenmodes. Next, we consider the Magnus expansion of the quantum-mechanical evolution operator for this process and obtain its first three approximation orders. Using these approximated solutions, we evaluate the corresponding approximations for the Bloch-Messiah decomposition. Our results allow us to conclude that the first-order approximation of the Magnus expansion is sufficient for description of the broadband squeezed light for squeezing values below 12.5 dB. For higher degrees of squeezing we show fast convergence of the Magnus series providing a good approximation for the exact solution already in the third order. We propose a quantitative criterion for this ultra-high-gain regime of parametric down-conversion when the higher-orders terms of the Magnus expansion, known in the literature as the operator-ordering effects, become necessary.

Dynamique non linéaire de solitons sombres en fibre optique

Tomy Marest

Directeur: Alexandre Kudlinski

Co-encadrant: Matteo Conforti

Ma thèse s'articule autour de l'étude numérique et expérimentale de la dynamique liée à la propagation de solitons sombres en fibre optique. Les solitons sombres sont une famille de solutions de l'équation de Schrödinger non-linéaire en régime de dispersion normale. Ils se présentent sous la forme d'un trou en intensité, associé à saut de phase asymétrique, sur un fond continu. La génération de ce type solitons en fibre optique s'avère difficile notamment en ce qui concerne le contrôle du saut de phase. Un montage expérimental a alors été mis en place afin de générer efficacement ces solitons sombres et contrôler leur profondeur (saut de phase) à l'aide de modulateurs d'ondes optiques commerciaux. Ce montage a permis d'étudier la dynamique des solitons sombres se propageant aux abords du zéro de dispersion d'une fibre optique. La première observation d'émission d'ondes dispersives par des solitons sombres a ainsi été faite. L'étude de la collision de solitons sombres avec une onde dispersive externe a aussi été étudiée et a permis de démontrer que la génération de nouvelles composantes spectrales dépend de la profondeur des solitons et de leur vitesse de groupe. Afin de continuer ce travail, plusieurs études expérimentales peuvent être menées grâce au montage expérimental développé durant la thèse, comme par exemple l'étude de solitons sombres en cavité ou les interactions entre solitons sombres.

Interactions between solitons and dispersive waves and spatiotemporal modulation instability in optical fibers.

Carlos Mas Arabi

Directeurs: Matteo Conforti and Alexandre Kudlinski

The main goal of my thesis is the investigation of nonlinear light propagation in optical fibers. During my thesis, my research has been focused on two kinds of problems, which can be classified as a function of their associated time scale. On the one hand, I have studied *soliton* dynamics in a single-mode fiber. Solitons are short and intense light pulses which are not deformed during propagation. They appear as maxima of intensity (called bright soliton) in the anomalous dispersion regime or intensity dips on a continuous wave (CW) background in normal dispersion (dark solitons). When their carrier frequency is close to the Zero Dispersion Wavelength (ZDW) or when fiber's birefringence is taken into account, solitons can interact with weak waves and generate new frequencies. In my thesis, I have studied theoretically the efficiency of these processes in the case of dark solitons propagating close to ZDW and bright solitons in a highly birefringent fiber. The outcomes of my analysis have been validated through experiments.

On the other hand, I have studied the nonlinear beam propagation of a CW in highly multimode fibers (MMFs). Light propagation in these fibers entails spatiotemporal dynamics which is still far to be fully understood, an effect arising in MMFs is *self-imaging*, a process in which the spatial beam injected at the input replicates itself periodically along the fiber, creating a grating by virtue of the silica's Kerr effect. Due to this periodic behavior, some frequencies become unstable and they are amplified (a process called *Geometric Parametric Instability*). My research has been centered on understanding how the pattern of unstable frequencies is affected when a periodic variation of the fiber is made.

Micro-Sampling of Biological Tissue by Substrate-Mediated Laser Ablation: Toward Spatially-Resolved Proteomics at μm Scale

Tony MAULOUET^{1,2}, Cristian FOCSA², Michel SALZET¹, Isabelle FOURNIER¹, Michael ZISKIND²

¹Laboratoire PRISM INSERM U1192, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France

²Laboratoire PhLAM-CNRS UMR 8523, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France

The recent developments in the field of mass spectrometry (MS) and more especially on the instrumental part allowed the emergence of conventional MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) MS imaging. A new era is beginning with this imaging technique has proven its effectiveness for both research and identification of biomolecules such as peptides, proteins or lipids while preserving the localization within tissues. By consequence, the MALDI MSI is widely used in proteomics. However, due to the inherent complexity of the biological tissue it has certain limitations in the detection and identification of heavy proteins (>30 kDa). Various strategies have been developed to overcome this issue. All require a micro-sampling step. Different techniques have been specifically applied for this purpose. However, their spatial resolution is typically about 1mm and it is a challenge to develop a tool with a sufficient yield to reduce the size of the sampled area.

We have explored the potential of a new micro-sampling technique based on an indirect substrate-mediated laser ablation (SMLA) mechanism that permits the use of low-deposited energy while preserving the biological content. Taking advantage of this effect, analyses of micro-sampled tissue was performed, demonstrating the identification of 400 proteins from an irradiated surface of 400 μm diameter [1].

Our objective is now to increase the spatial resolution up to μm scale. This requires the characterization of the SMLA mechanism to optimize the ablation yields. We present here recent advances in this field including systematic studies taking into account the physico-chemical parameters of various substrates who highlights the role of the ablation of the substrate in the SMLA mechanism and the study of the plume dynamic by shadowgraphy used to improve the capture yield of the ablated material.

[1] B. Fatou et al, *Sci. Rep.* **5**, 18135 (2015)

Title: Using time varying stimuli to study oxidative stress response and cellular fate

PhD Student: Dana SIMIUC

Supervisors: Emmanuel Courtade, Francois Anquez

Our group is studying the dynamics of cellular stress response. Being motivated by the fact that some anticancer therapies are using oxidative stress to remove the tumor, we are trying to understand how the cell can orchestrate in time and space their response to oxidative stress and how it can influence the cellular fate (adaptation or death). For this purpose, we perform experiments on living cells, by modulating an external oxidative stimulus, in order to probe the molecular dynamics of reactive oxygen species and their biochemical scavengers at the cellular level.

Study of the partially-coherent light dynamics in optical fibre using Heterodyne Temporal Microscopy

PhD Student: Alexey TIKAN
Supervisors: S. Randoux, P. Suret

Study of the stochastic light propagation in the optical fibre is a task of increasing importance. From one point of view it opens new possibilities for the telecommunication, from another it is a topic of fundamental interest. The light propagation in a single mode optical fibre is described by the fully integrable 1-D Non-linear Schrodinger equation or NLSe. Stochastic initial conditions in the system governed by an integrable equations is a subject by a wide interest of mathematical community today. Hence, many results and assumptions could be proved experimentally.

This challenging task requires a tool which is able to provide measurements with a sub-picosecond resolution over a window of tens of ps and a wide dynamical range (along with the central peak, pedestal part also have to be measured accurately). Earlier, optical devices based on the principles of the temporal imaging demonstrated promising results. Temporal imaging is a technique built by the analogy between paraxial diffraction in space and dispersion in time. However, this approach has to be adapted for the phase measurements.

Here we present an extended version of the Time Microscope - Heterodyne Time Microscope (HTM) and its modified version Spatial Encoding Arrangement with Hologram Observation for Recording in Single shot the Electric field (SEAHORSE). We report that the HTM provides direct simultaneous intensity and phase measurements over a window of 40 ps with 250 fs resolution and SEAHORSE provides temporal holograms allowing to get 70 fs resolution, keeping the window of measurements of HTM. During the experiments, we observed the Peregrine soliton at the different stages of its formation, its characteristic phase jump and zoology of coherent structures that appear at the developed stage of the integrable turbulence.

Etude de la capacité glaçogène d'analogues de suies d'avion par micro-Raman

R. Ikhenazene, C. Pirim, C.Focsa, B.Chazallon

De nombreuses observations ont montré que les changements climatiques sont étroitement liés à l'activité humaine (IPCC 2013), qui est fortement responsable de la modification de la composition chimique de l'atmosphère, en contribuant de manière significative à l'augmentation des concentrations de polluants gazeux et particulaires. La compréhension des processus physico-chimiques atmosphériques faisant intervenir ces polluants de manière directe ou indirecte a fait l'objet de diverses études en laboratoire et sur le terrain afin d'accroître notre connaissance de leur action sur le climat (Hoose and Möhler, 2012; Murray et al, 2012; Mertes et al, 2007). C'est dans ce sens que nous sommes intéressés aux particules de suies issus des moteurs d'avion (combustion incomplète du carburant), qui sont susceptibles d'initier la formation des cristaux de glace conduisant à la formation de traînées de condensation, ces dernières pouvant persister sous certaines conditions atmosphériques et évoluer par la suite sous forme de nuages artificiels de type cirrus.

Dans ce travail, nous étudions la capacité glaçogène de particules de suie par mode dépôt (c'est-à-dire que la nucléation a lieu directement à partir de la phase vapeur) à l'aide du dispositif IDroNES (Ice and Doplet Nucleation Experimental Setup), qui nous a permis d'effectuer nos expériences de nucléation à température et pression contrôlées (Pirim et al, 2018). De plus, des analyses approfondies ont été effectuées par diverses techniques (spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge et désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse) sur les différents échantillons de suie générés à partir d'une flamme de kérosène et d'un brûleur CAST (Combustion Aerosol Standard) afin de caractériser leurs propriétés physico-chimiques (structure, composition chimique, morphologie), dans le but d'établir un lien entre la capacité glaçogène des échantillons de suies et leurs propriétés physico-chimiques.

Hoose, C., & Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20), 9817.

Murray, B. J., O'sullivan, D., Atkinson, J. D., & Webb, M. E. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6519-6554.

Mertes, S., Verheggen, B., Walter, S., Connolly, P., Ebert, M., Schneider, J., ... & Weingartner, E. (2007). Counterflow virtual impactor based collection of small ice particles in mixed-phase clouds for the physico-chemical characterization of tropospheric ice nuclei: sampler description and first case study. *Aerosol Science and Technology*, 41(9), 848-864.

Pirim, C., Ikhenazene, R., Noble, J. A., Irimiea, C., Carpentier, Y., Ortega, I. K., Ouf, X., Focsa, C., & Chazallon, B. (2018). Ice nucleation activities of carbon-bearing aerosols: from graphite to airplane soot surrogates, a micro-Raman study. *Geophysical Research-Atmospheres*. << soumis >>

Laser (1273nm) generated extra-cellular singlet oxygen and long-range cell death.

Doctorant : Hélène Moulet (4^e année).

Encadrants : Emmanuel Courtade (PhLAM, directeur), Anthony Treizebre (IEMN, groupe BioMEMS, co-encadrant), François Anquez (PhLAM).

Singlet oxygen (¹O₂) is an excited state of molecular oxygen. It is widely recognized as a major actor in cancer PhotoDynamic Therapy (PDT), where photosensitizing agents selectively implanted in cancerous zones are photo-activated to excite oxygen to its highly reactive singlet state, in order to destroy tumors. Production of ¹O₂ can also be achieved in living cells using PhotoSensitizer(PS)-free 1273nm laser excitation of molecular oxygen. This enables more precise control of spatial generation of ¹O₂ in cells and an easier quantification of generated ¹O₂.

We use 1273nm irradiation on breast cancer models, both in standard monolayer (2D) cell culture and in 3D tumor spheroids. For various ranges of ¹O₂ production and treatment time, we have quantified cell death.

Contrary to PS-mediated PDT, direct laser oxygen excitation generates ¹O₂ both inside and outside the irradiated cells. Comparison of cell response in the two biological models showed a striking difference in contribution of extra-cellularly generated ¹O₂ to overall cell death. Spheroid cell death is very significantly increased by the extra-cellular contribution, whereas monolayer cell death is not. We therefore set out to explore cell response to an exclusively extra-cellular source of ¹O₂. Singlet oxygen cannot diffuse much further than 100nm in water, therefore, the long range (>20 m) cell death response observed suggests the generation of one or more toxic long-lived chemical sub-species of ¹O₂. After chemically excluding the most obvious candidate (H₂O₂) using a quencher (catalase) we have attempted to identify and characterize our killer species using physical confinement.