

# Etude de la structure vibronique d'anions Chlorophylliens en phase gazeuse pour une meilleure compréhension du processus primaire de la photosynthèse

Niloufar Shafizadeh

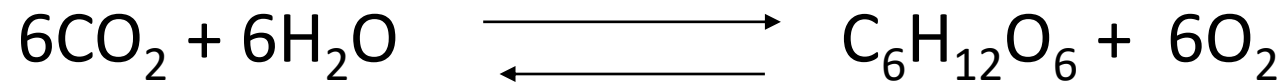
*En collaboration*

Ali Muhieddine (doctorant), Benoit Soep, Sachin Soorkia, Michel Broquier

*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS UMR 8214 - Université Paris Saclay, 91405, Orsay, France*



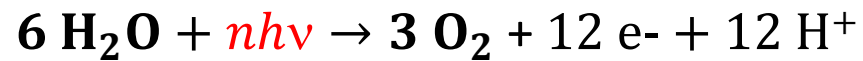
# Photosynthèses



○ **Collecte de la lumière**

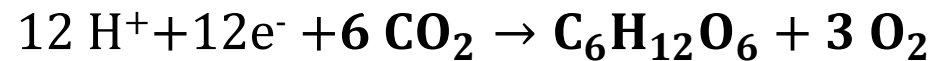
Des antennes moléculaires

○ **Dissociation de l'eau en O<sub>2</sub>**



Centre Réactionnel 2 PS II

○ **Conversion de CO<sub>2</sub> en sucre**

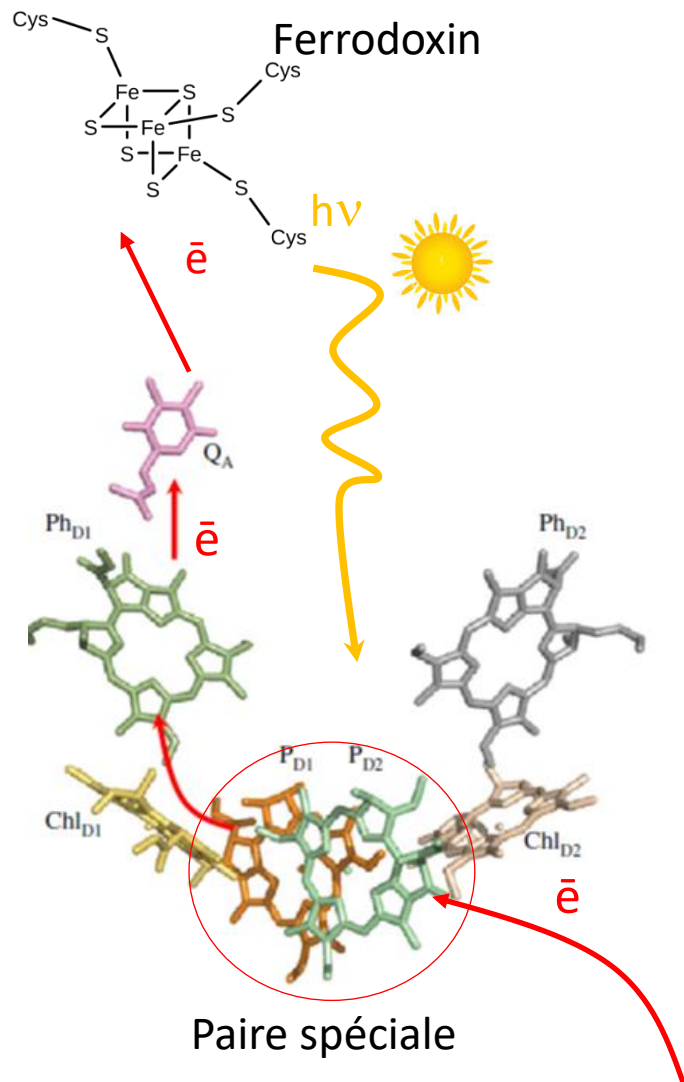


Centre Réactionnel 1 PS I

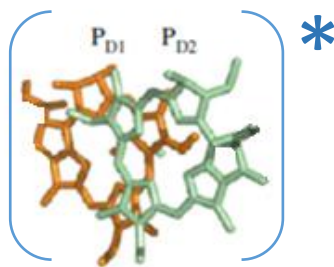
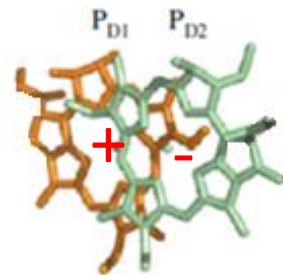


# Introduction

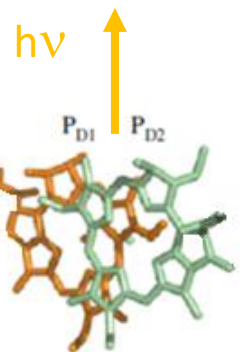
## Schéma simplifié du centre réactionnel PSII



Paire de transfert de charge



Paire excitonique



L'efficacité du mécanisme de séparation de charge est due à une résonance entre les niveaux vibrationnels de la Chlorophylle et la différence d'énergie entre le paire excitonique et le paire de transfert de charge

La structure vibronique de la Chlorophylle et de son dimère n'est pas connu de façon précise. Les modes de vibrations **qui nous intéresse sont les mode de basse fréquence 50-500cm<sup>-1</sup>.**

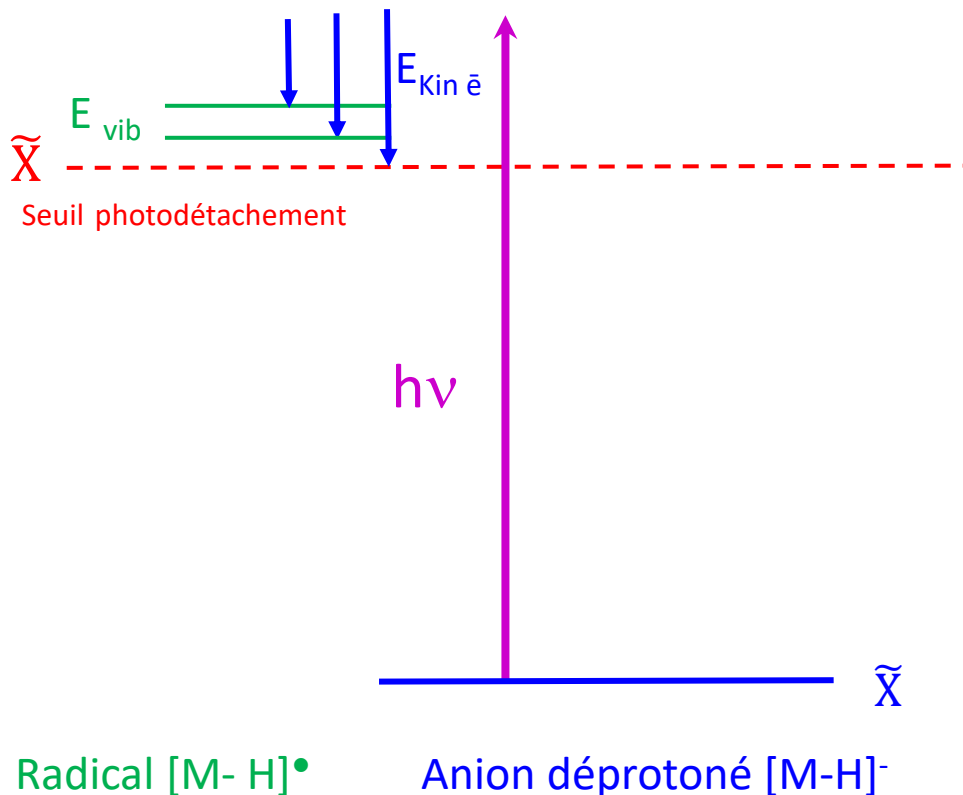
Le but de ce projet est d'étudier la structure vibrationnel de l'état fondamental et des premiers états excités des pigments Chlorophylliens en phase gazeuse.

# Principe de la Méthode expérimentale



Le but de notre projet est d'étudier la structure vibrationnel et vibronique des pigments de la famille de Chlorophylle en étudiant le photodétachement de **anions déprotonés**  $[M-H]^-$

Excitation à 1 photon



Bilan énergétique :

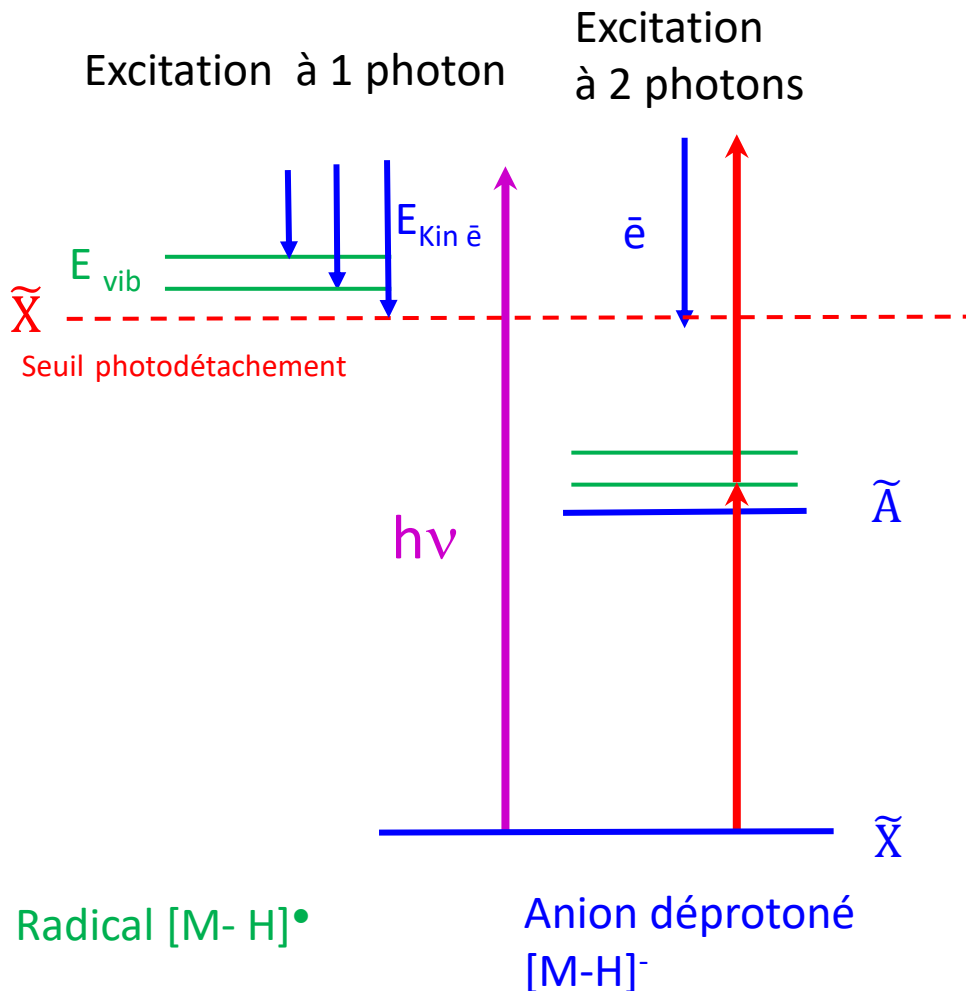
$$E_{\text{photon}} - E_{\text{Seuil photodétachement}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{e}}^{\text{observé}}$$

\*A longueur d'onde fixe et en dispersant l'énergie cinétique des électrons éjectés on accède à la structure vibrationnelle de l'état fondamental du **radical neutre**  $[M-H]^\bullet$ .

# Principe de la Méthode expérimentale



Le but de notre projet est d'étudier la structure vibrationnel et vibronique des pigments de la famille de Chlorophylle en étudiant le photodétachement de **anions déprotonés**  $[M-H]^-$



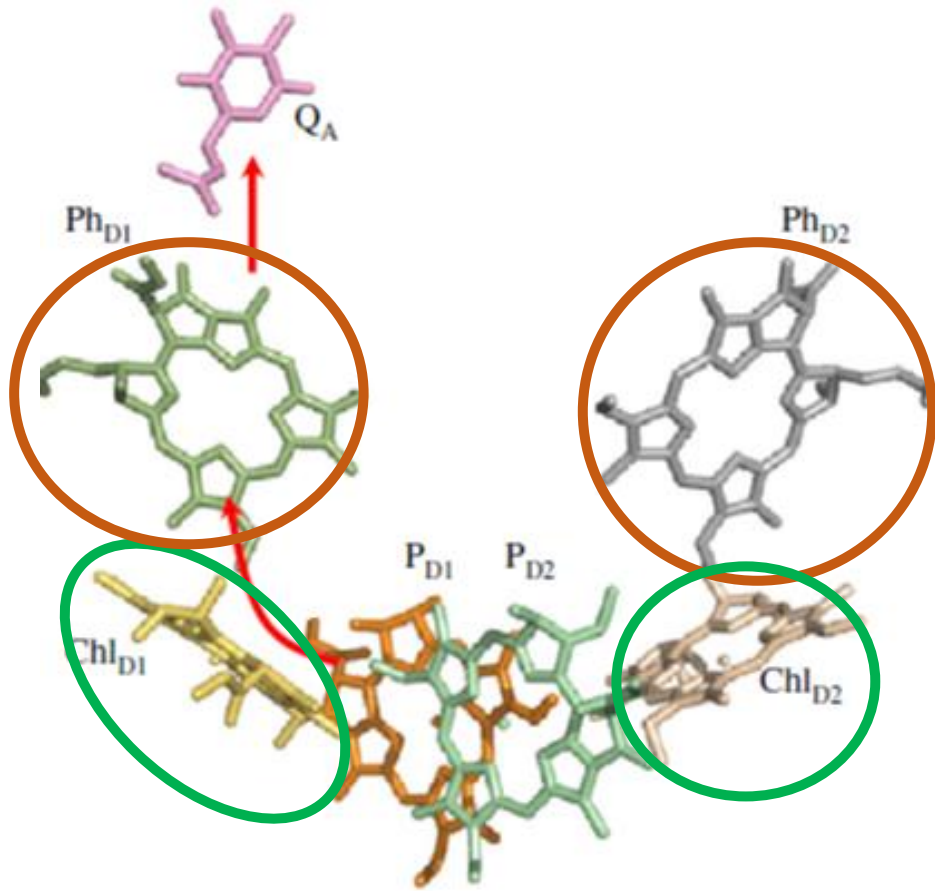
Bilan énergétique :

$$E_{\text{photon}} - E_{\text{Seuil photodétachement}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{e}^- \text{ observé}}$$

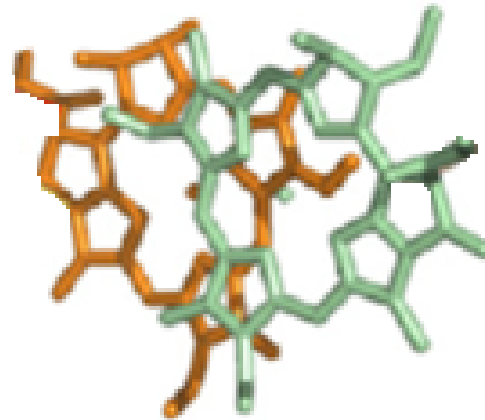
\*A longueur d'onde fixe et en dispersant l'énergie cinétique des électrons éjectés on accède à la structure vibrationnelle de l'état fondamental du **radical neutre**  $[M-H]^\bullet$ .

\*A longueur d'onde Variable si on collecte tous les électrons émis on obtient des informations concernant la structure vibronique de **anions**  $[M-H]^-$

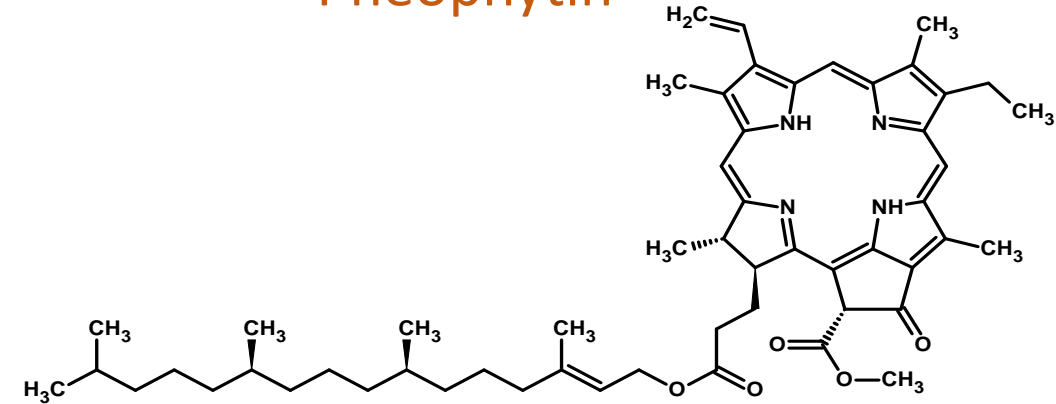
# Centre de Réaction 2 PSII



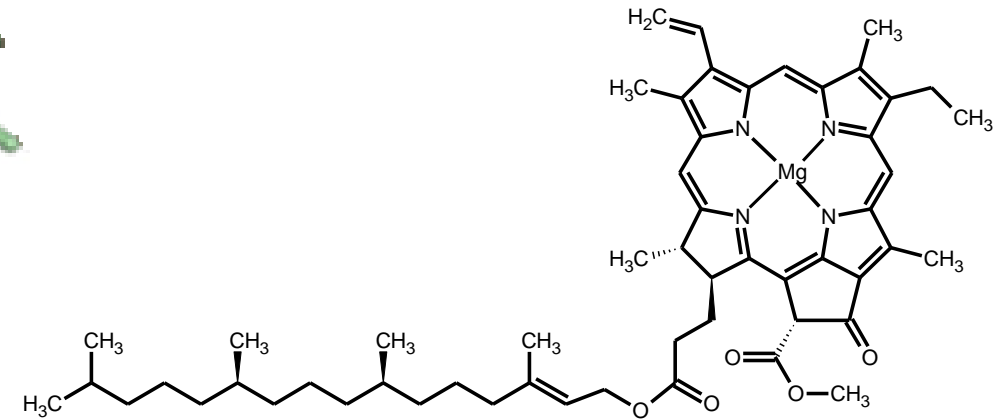
Dimère de la Chlorophylle



Phéophytin



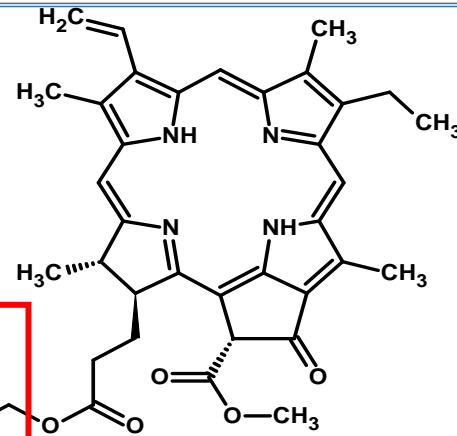
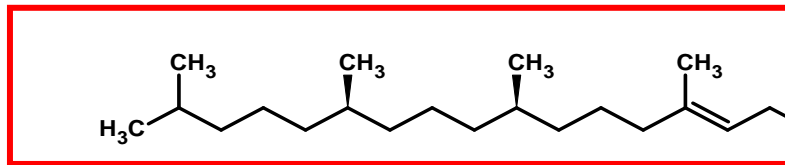
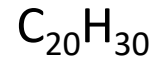
Chlorophylle



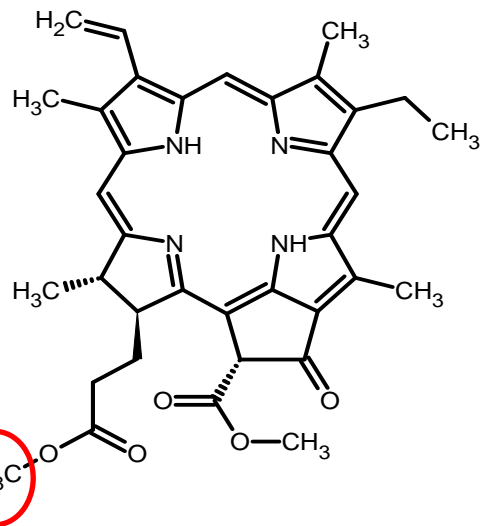
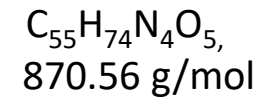
# Pheophytine et ces modèles



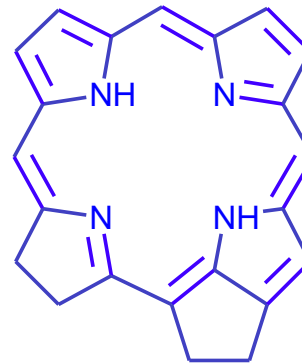
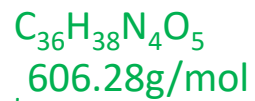
Chaîne Phytyl



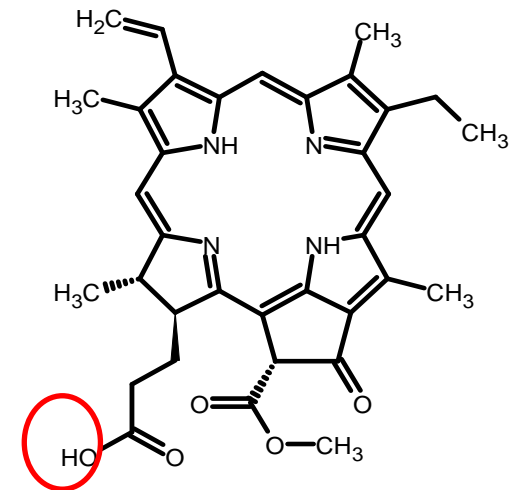
Phéophytin a,



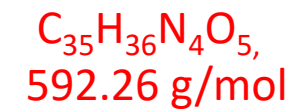
Méthyle Phéophorbide a,



Chlorine  $C_{22}H_{18}N_4$



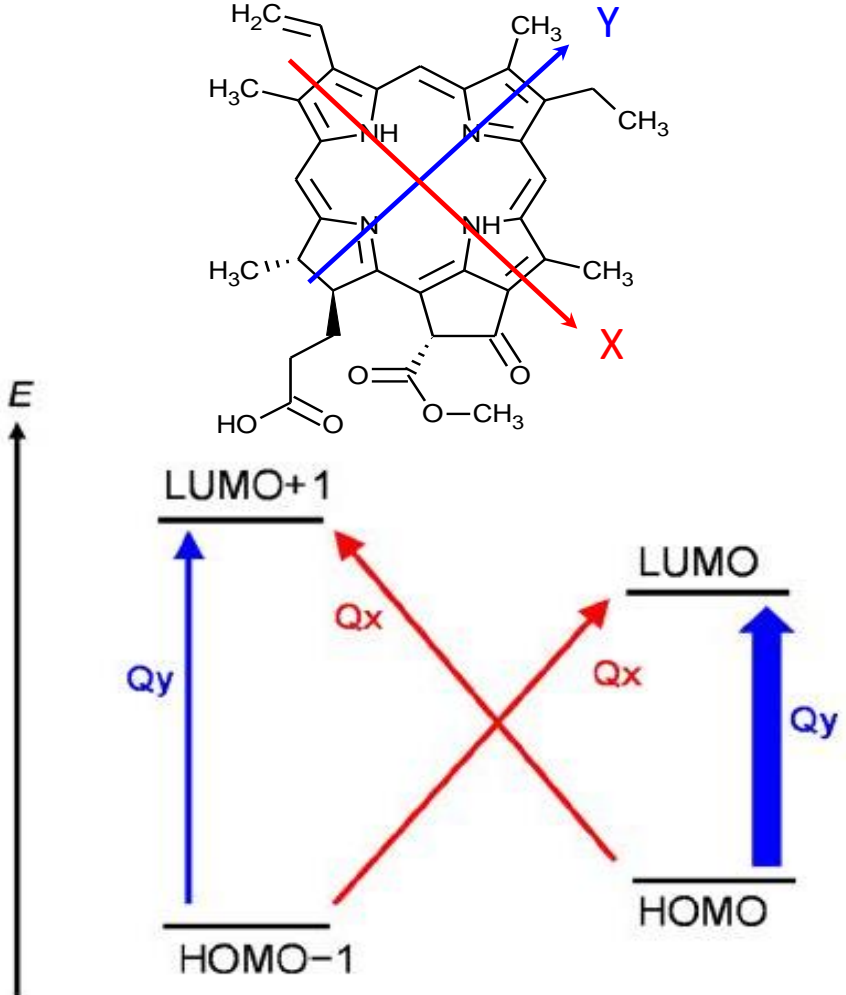
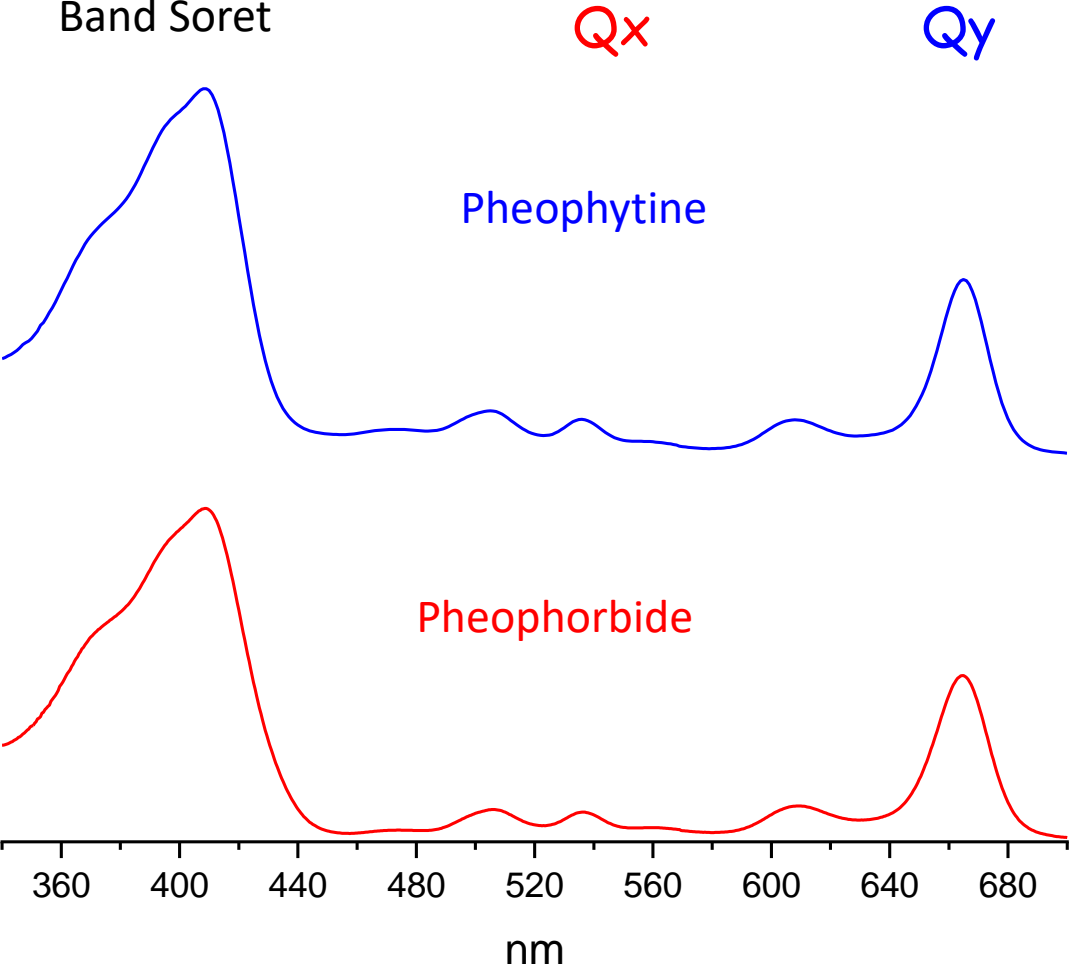
Phéophorbide a,



# Absorption de Pheophytine et Pheophorbide en solution



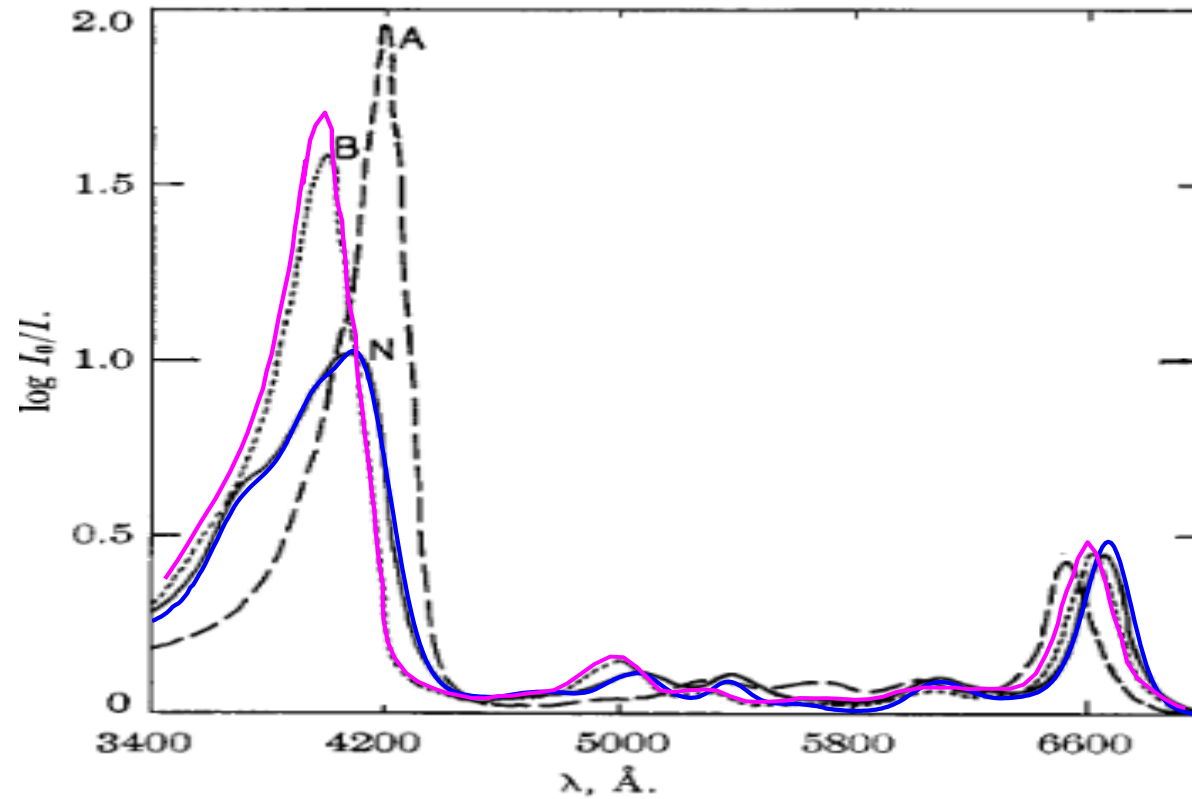
Spectre d'absorption dans du Méthanol à la température ambiante



Modèle de Goutermann (1963)



# Comparaison du spectre d'absorption de la pheophytine neutre et basique en solution



Milieu Basique  
Espèces deprotonées

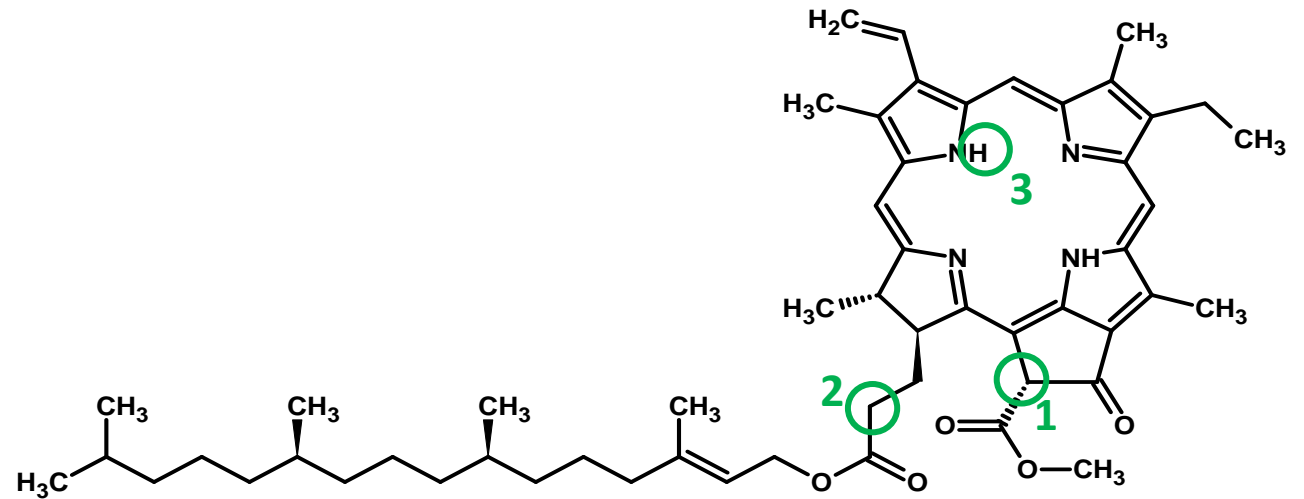
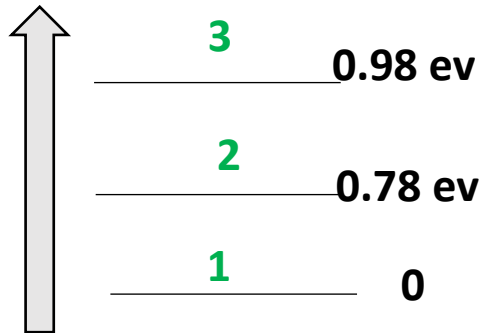
Milieu Acide  
Espèces protonées

# Quel est le site de déprotonation

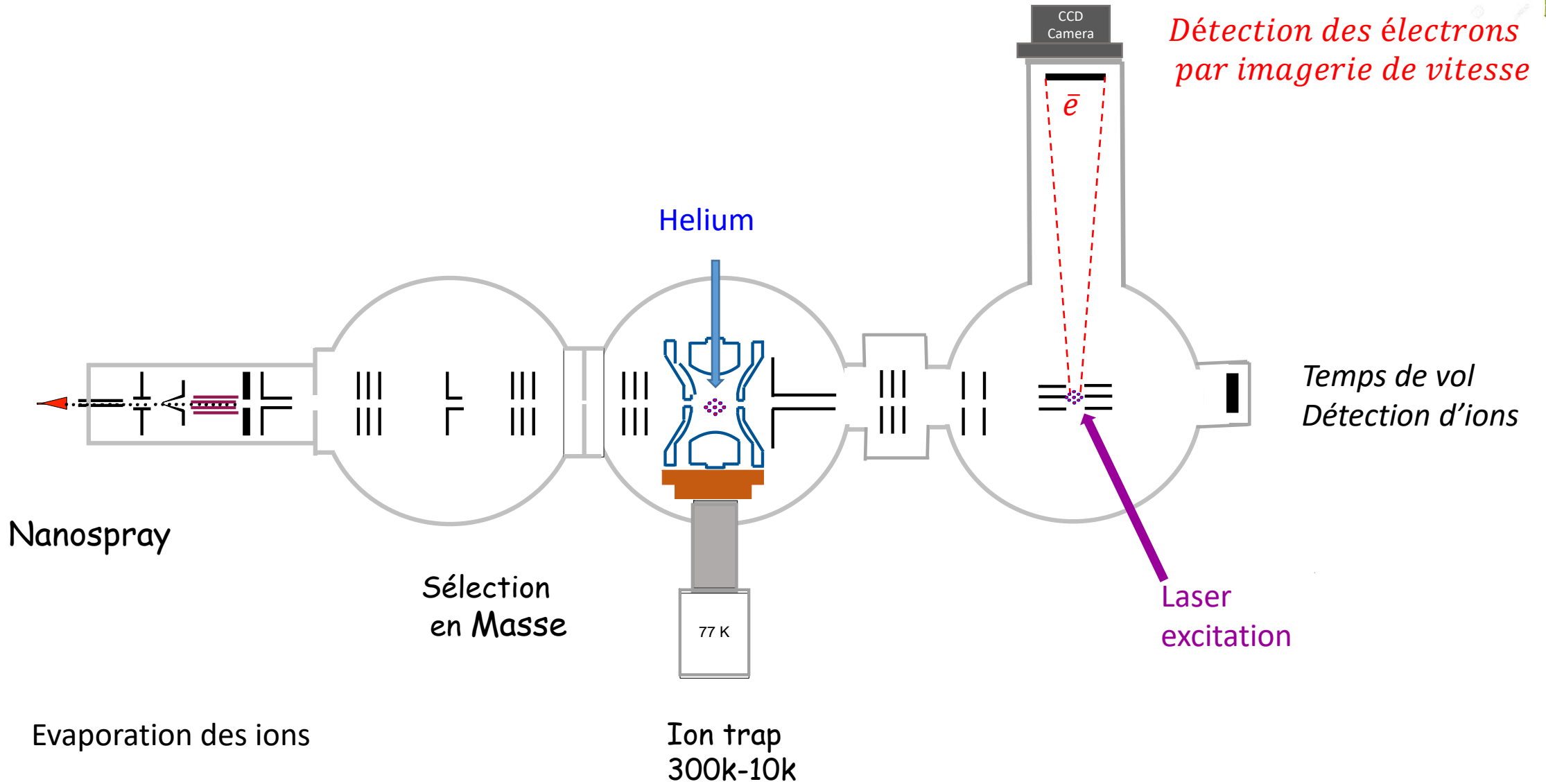


## L'énergie calculée des différents site de déprotonation de la phéophytine

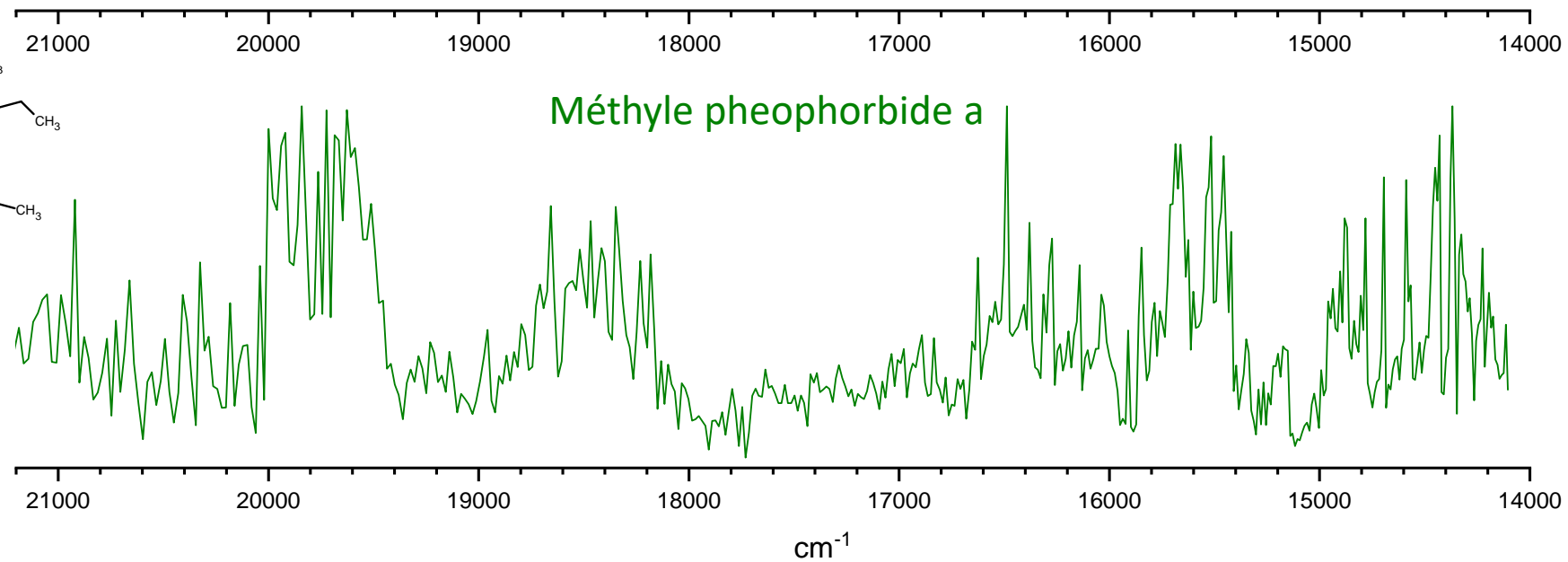
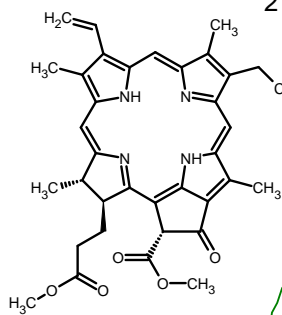
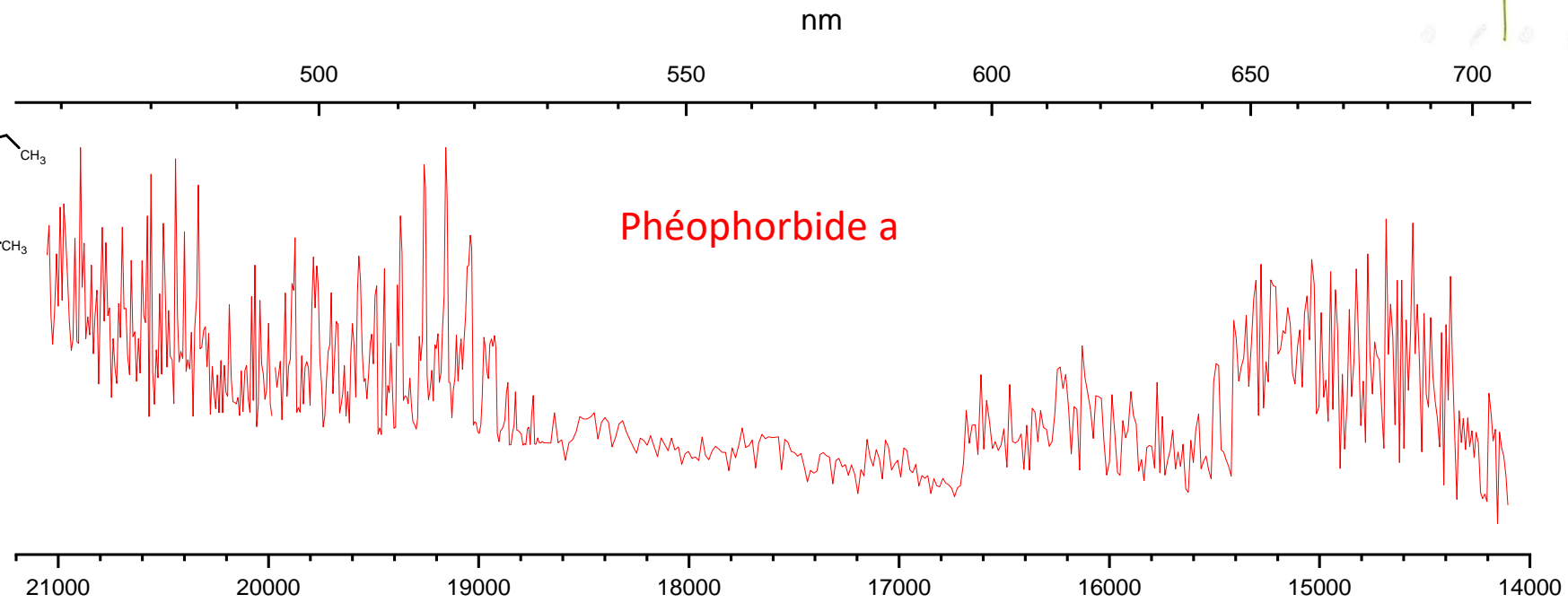
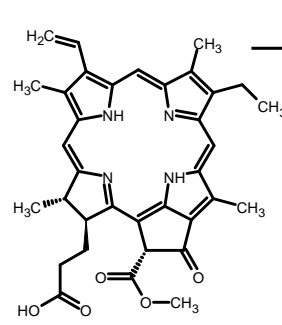
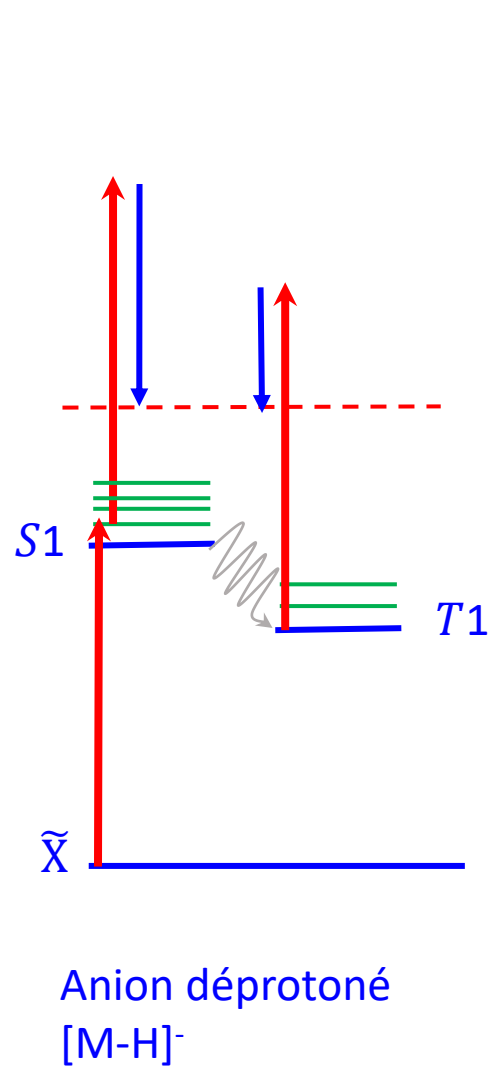
Energy ev



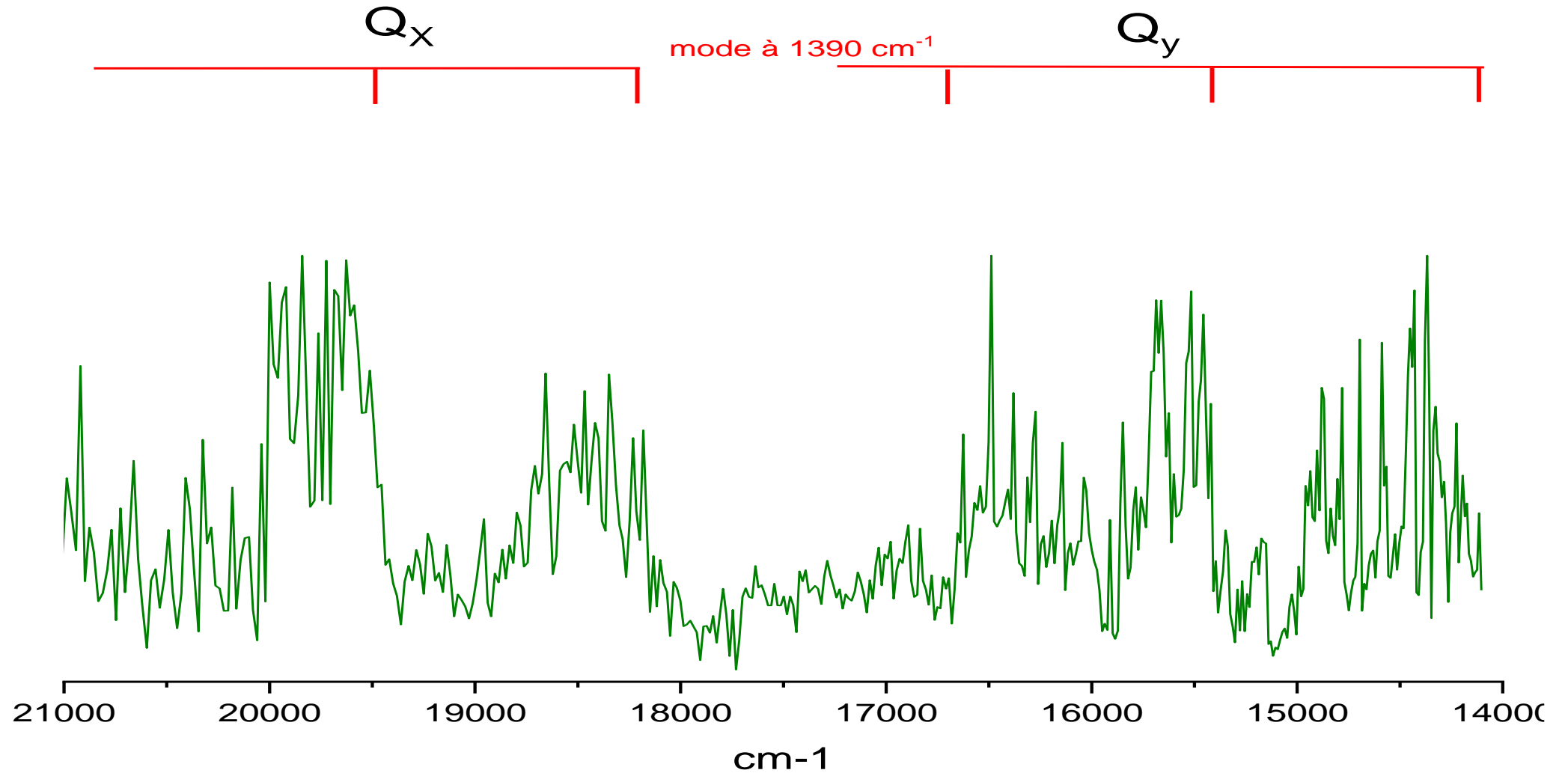
# Dispositif Experimental



# Spectre des deux premiers états excités Qy et Qx de Pheophorbide et Methyl Pheophorbide



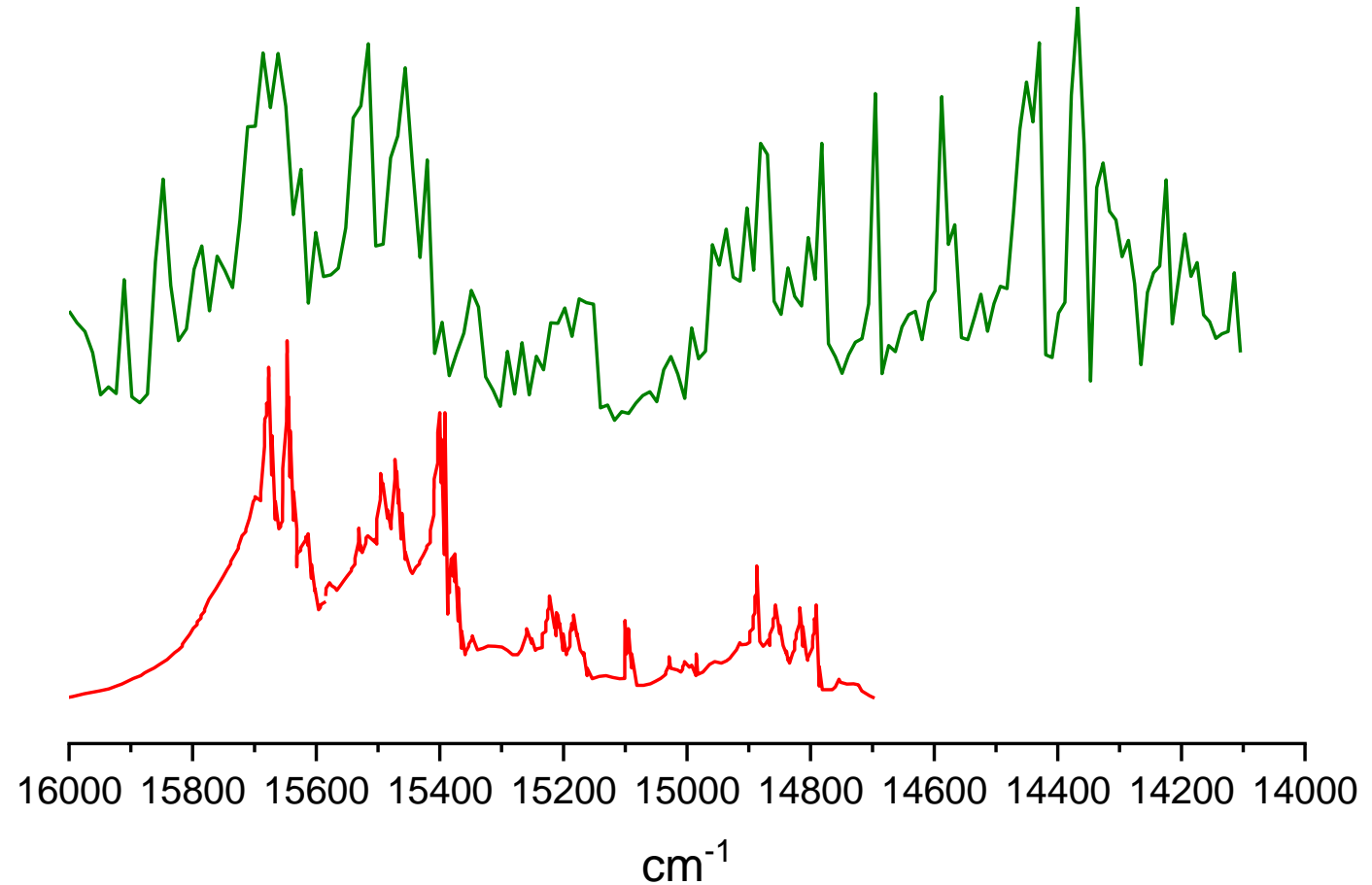
# Spectre des deux premiers états excités $Q_y$ et $Q_x$ de Méthyle Pheophorbide



# Comparaison de la bande QY du Méthyle pheophorbide à 9K et de la phéophytine à 4K



Spectre d'excitation de  
fluorescence de la  
pheophytine  
Avarmaa et Rebane  
Spectrochimica Acta 1985



# Conclusions



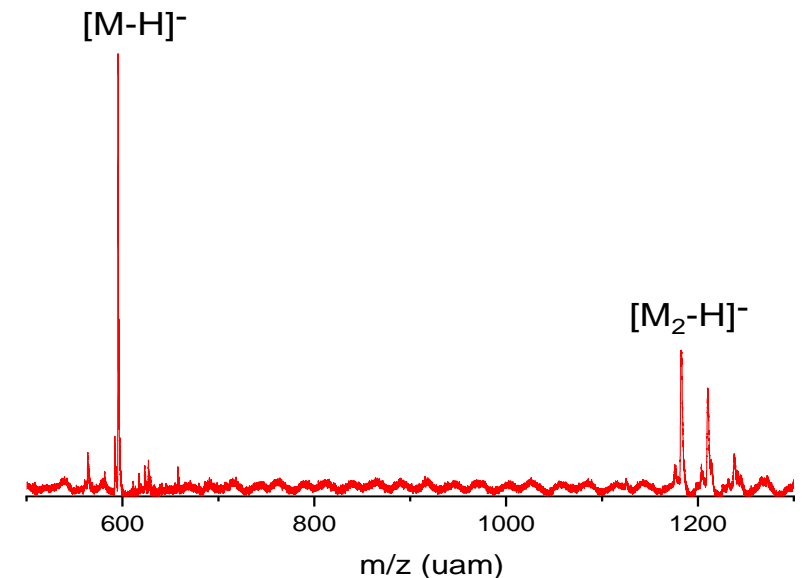
- \* un dispositif expérimental a été construit pour étudier la structure électronique et vibrationnelles des pigments de la famille des chlorophylles
- \* Nous avons déterminé les seuils de photodétachement des pigments Chlorophylliens
- \* les spectres refroidis des premiers états excités des anions déprotonés de Phéophorbide et Méthyle phéophorbide ont été enregistrés . L'attribution est en cours

## Futur

- \* Observation de la Chlorophylle
- \* Observation des dimères des pigments chlorophylliens .....

Des calculs sont en cours pour comparer la structure vibronique des pigments chlorophyllien neutre et déprotonés

Spectre de masse du dimère de pheophorbide  
M= Pheophorbide

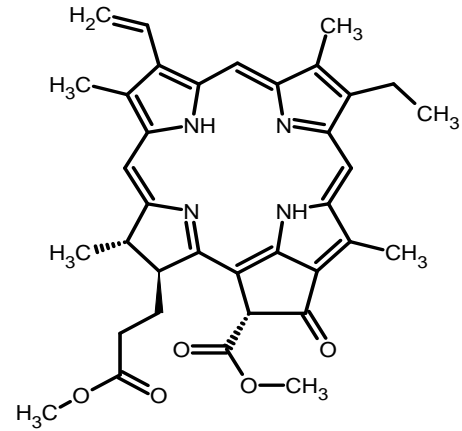


Merci pour votre attention

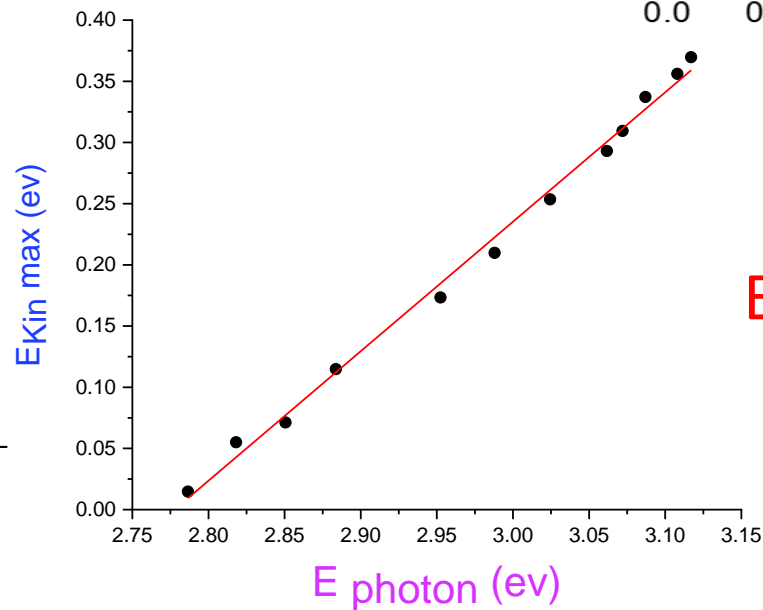
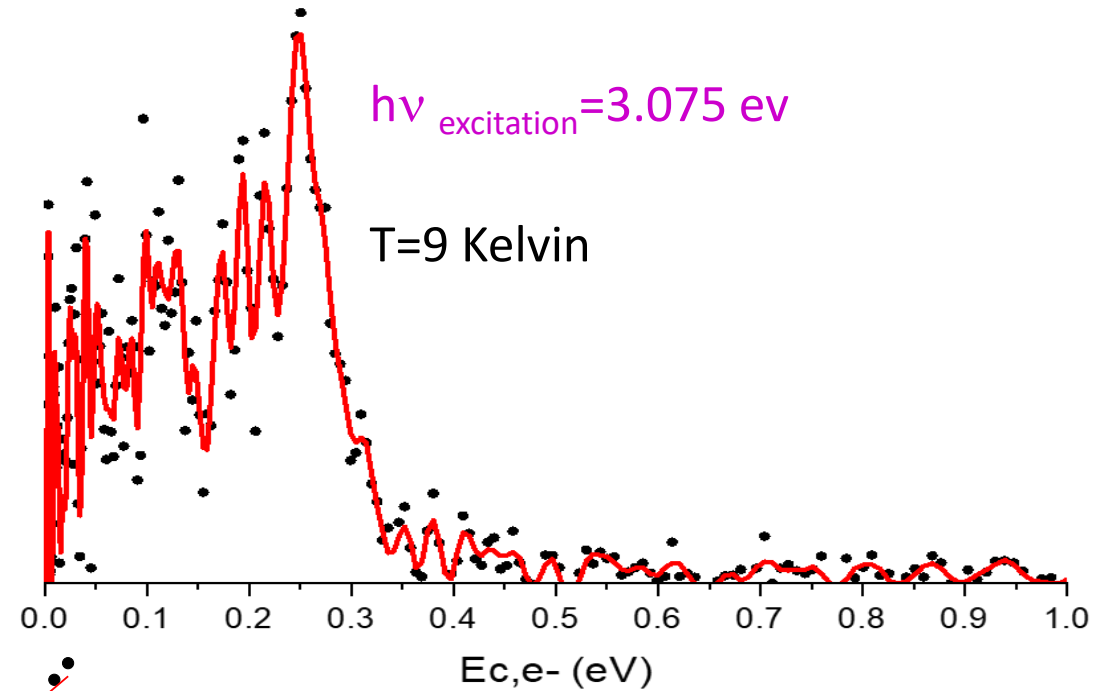
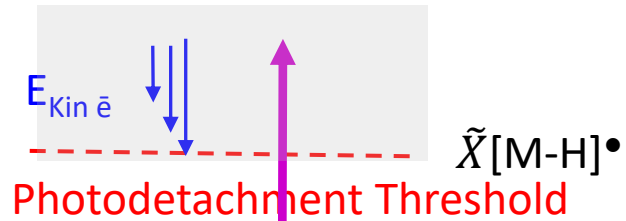




# photodetachment Threshold of Methyl PheoPhorbide

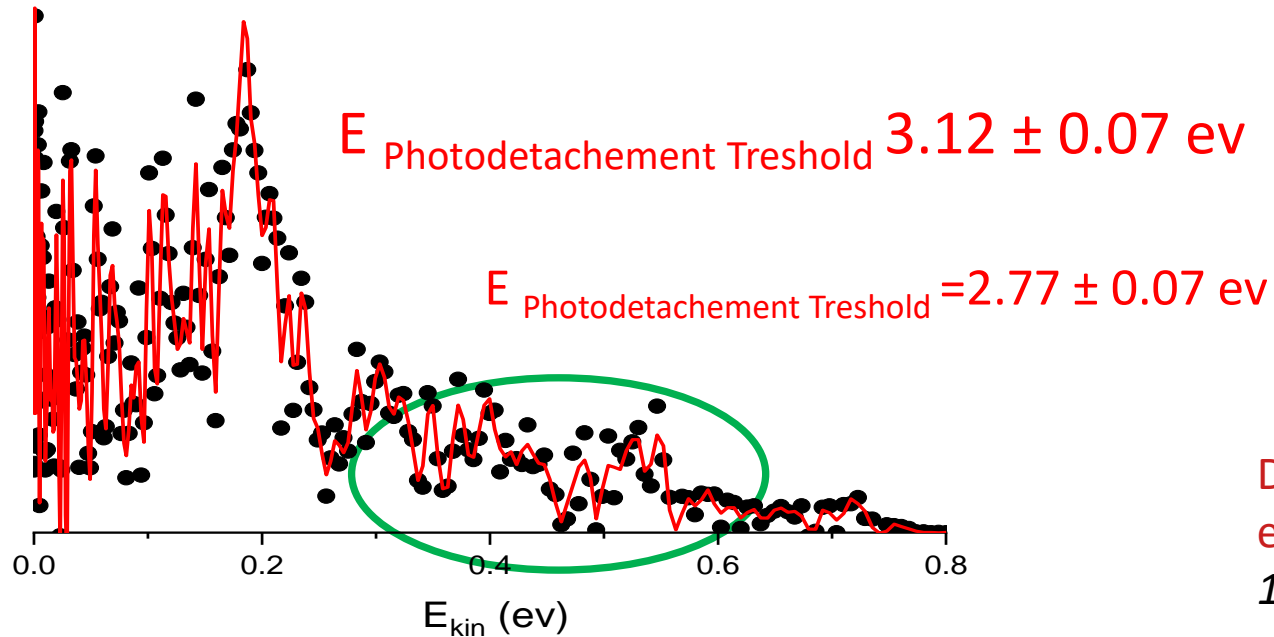
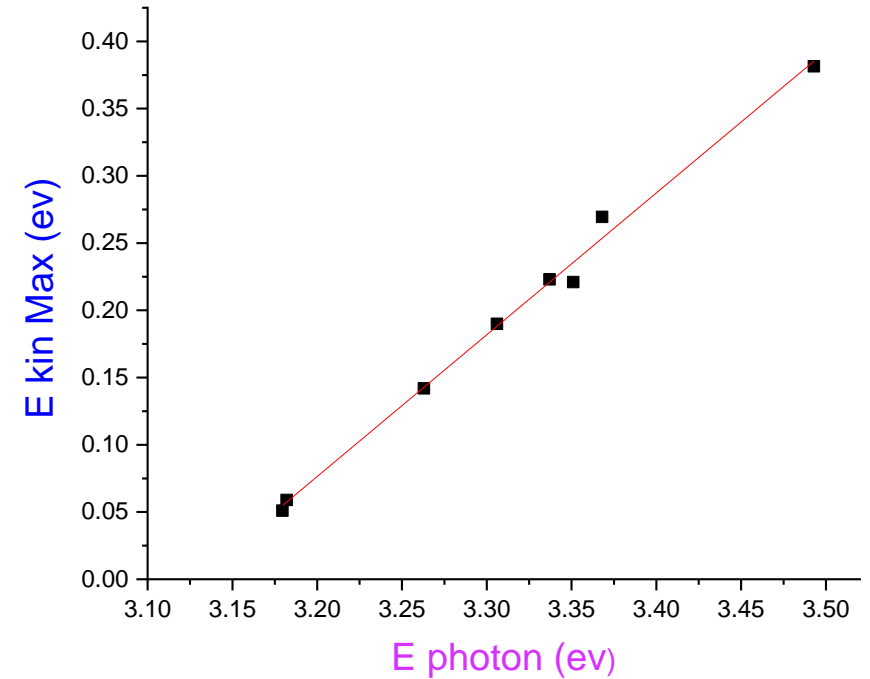
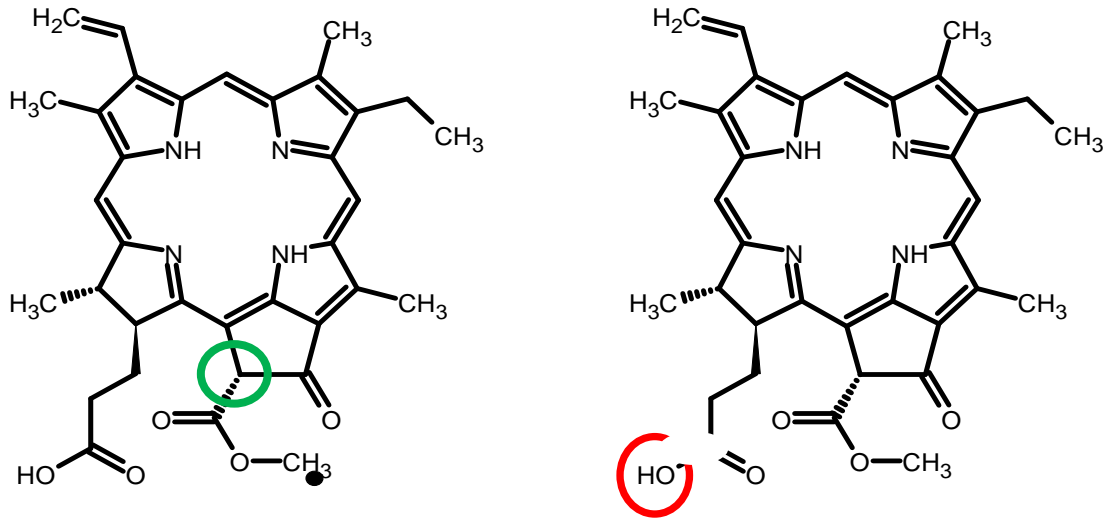


Methyl Pheophorbide a,



$E_{Photodetachment Threshold} = 2.77 \pm 0.07$  eV

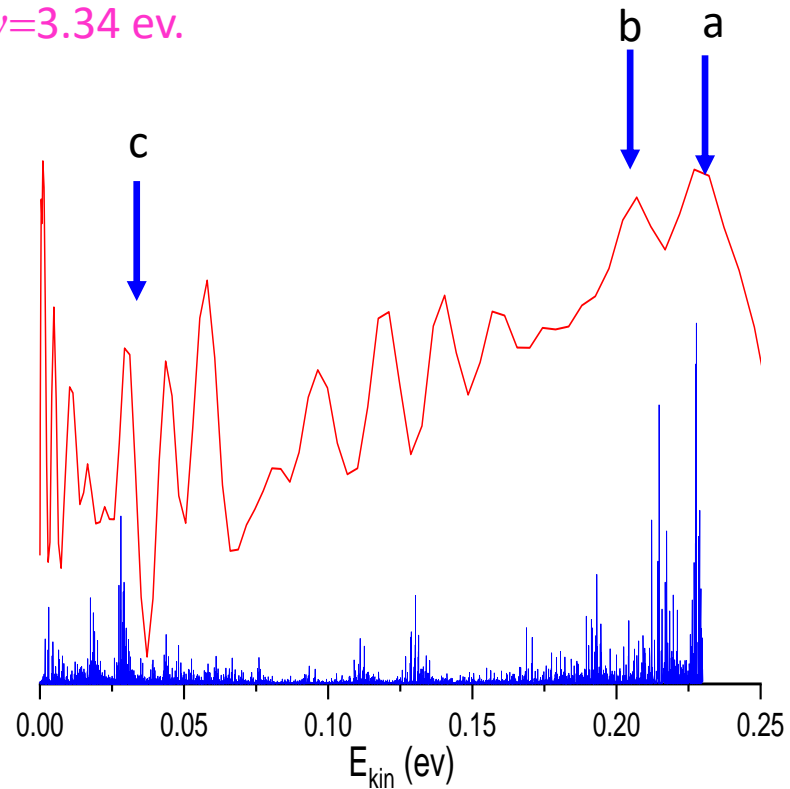
# photodetachment Threshold of Pheophorbide



Deprotonation acidic function, threshold 3.2 eV (Huang et al., 2015). Huang, "The Journal of Chemical Physics 142.9 (2015).

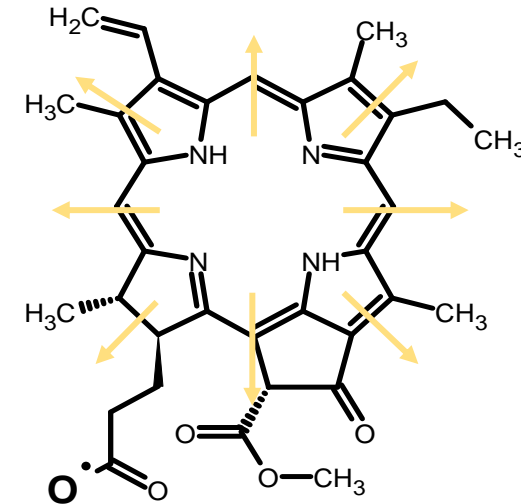
# Photoelectron Spectrum of deprotonated Pheophorbide anion 1 photon

$h\nu = 3.34 \text{ eV}$



Direct photodetachment

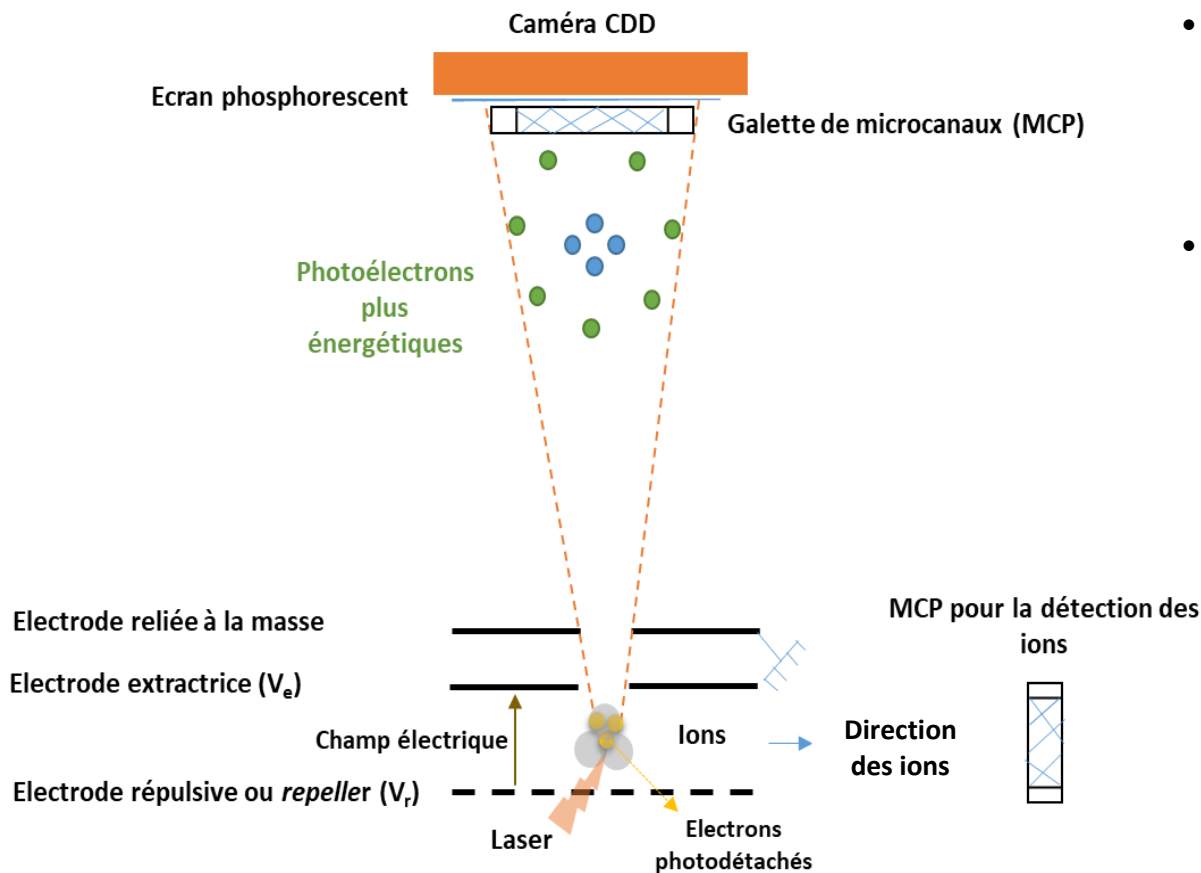
The spectral profile is determined by the Franck Condon overlap of ground electronic state of anion by ground electronic state of neutral radical



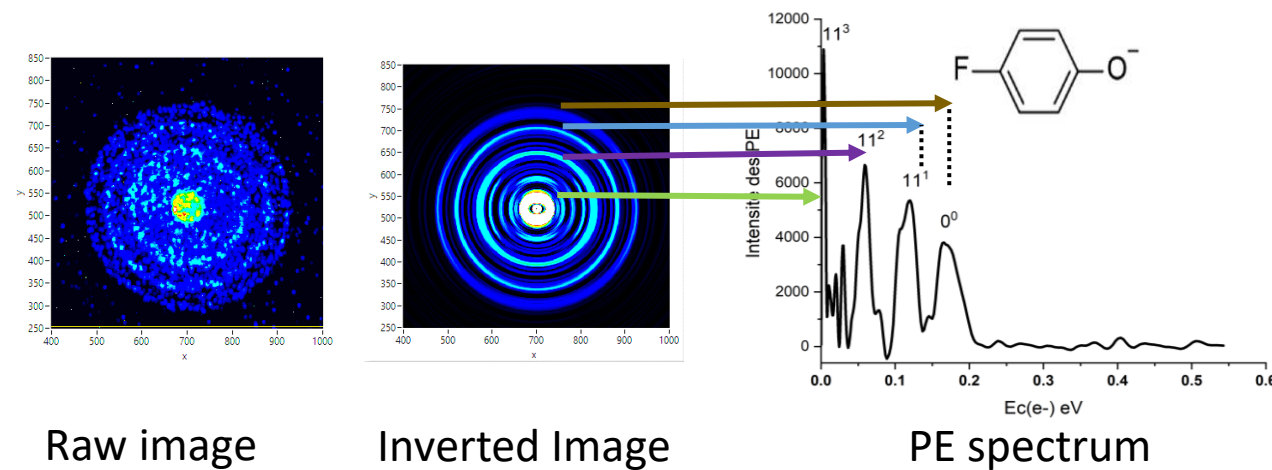
Vibration frequency (DFT-B3LYP)	Transitions
<b>a</b> - 0.011eV ( 91 $\text{cm}^{-1}$ )	$0(0) \rightarrow 1(3v_1, 1v_3)$
<b>b</b> - 0.023 eV (186 $\text{cm}^{-1}$ )	$0(0) \rightarrow 1(2v_1, 1v_3, 1v_{18})$
<b>c</b> - 0.175 eV (1416 $\text{cm}^{-1}$ )	$0(0) \rightarrow 1(2v_1, 1v_3, 1v_{151})$

## Photodetachment

- ✓ The laser must target the packets of anions at the right place and time between the VMI plates.
- The voltage applied to the plates extracts the electrons upwards. The most energetic ones move away from the center. Finally, they impact the detector's plates.



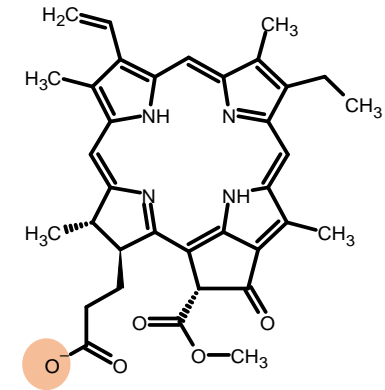
- Once the raw image is obtained, it is processed and transformed using *pBasex* to reconstruct the 3D image. By radial integration, we obtain the photoelectrons spectrum.
- Each circle in the inverted image corresponds to an electron velocity, and thus a kinetic energy



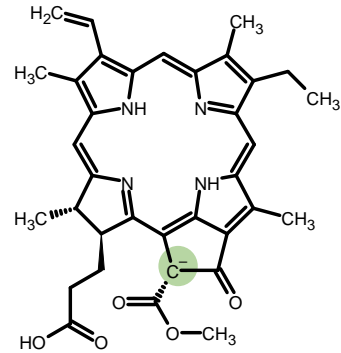
# Comparaison experience theory

## Photodetachment Threshold

	Experiment	Theoretical B3LYP/CC-pVDZ
<b>Methyl Phéophorbide</b>	$2.77 \pm 0.07$ eV*	2.44 eV
<b>Pheophytin</b>	$2.84 \pm 0.09$ eV*	2.52 eV
<b>Pheophorbide</b>	$2.76 \pm 0.09$ eV*	2.5 eV
	$3.12 \pm 0.07$ eV	3.23 eV
<b>Chlorophyll c</b>	-	-
	$3.1 \pm 0.1$ eV	



**Major species**



**Minor species**

