



Activation Spécifique: Spectroscopie Infrarouge intégrée à la spectrométrie de masse

Philippe Maître

Université Paris Sud, Orsay

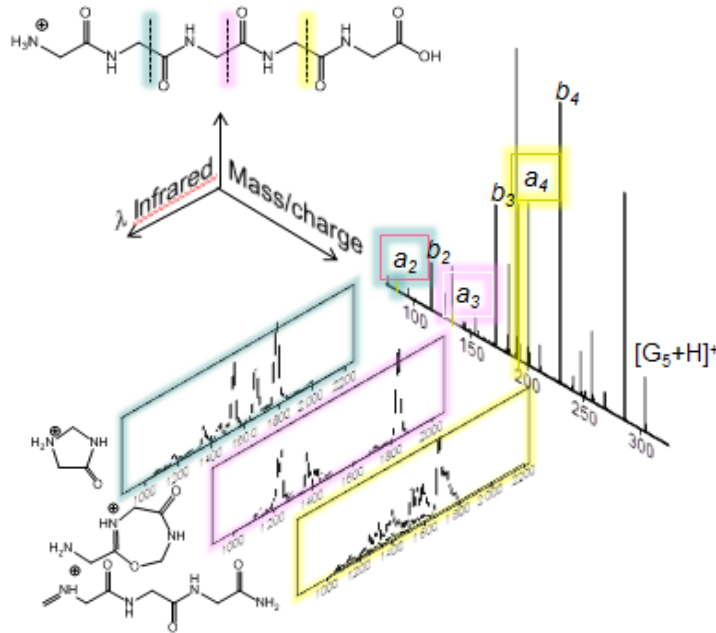
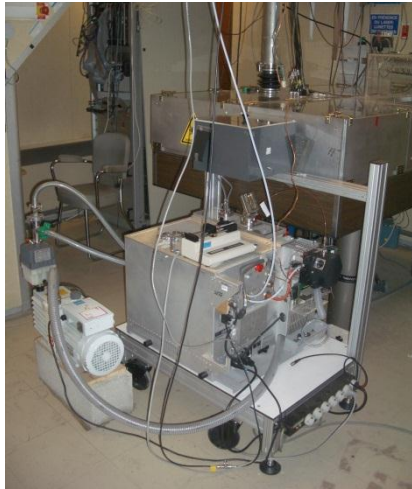
Ecole FT-MS

Dammarie-les-Lys, 1^{er} Avril 2013

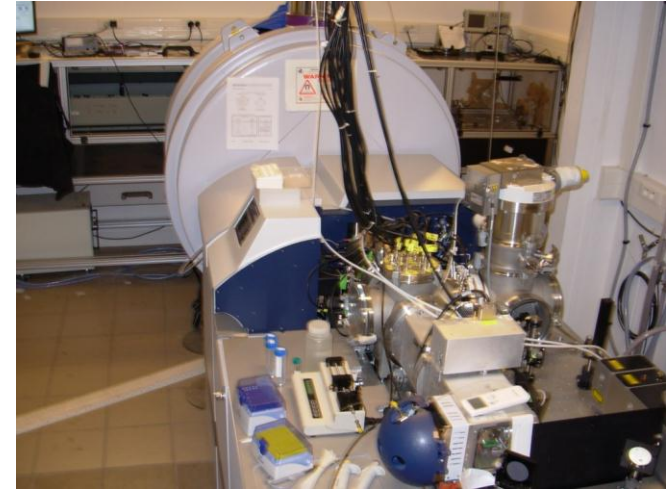


Laser Infrarouge intégré à la spectrométrie de masse: Activation Spécifique et Spectroscopie

Bruker Esquire
QIT



Bruker Apex IV
Hybrid FT-ICR

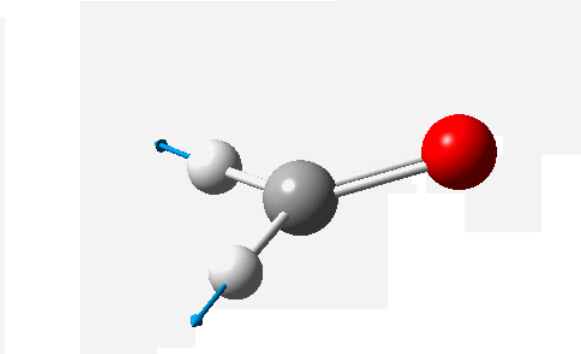
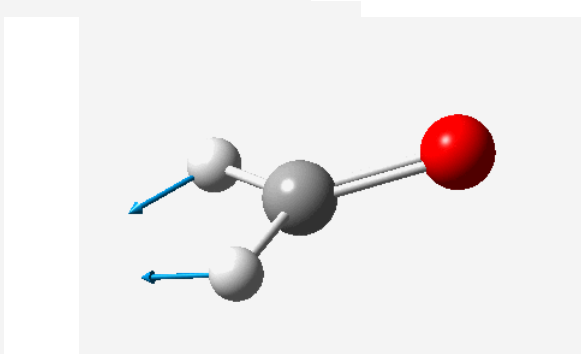
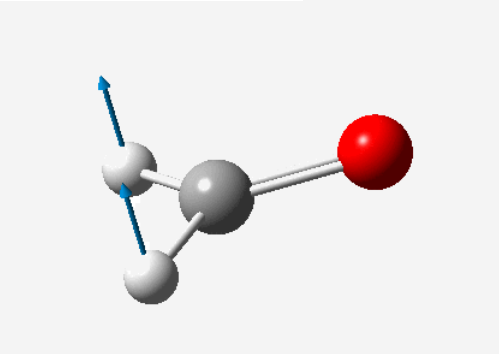
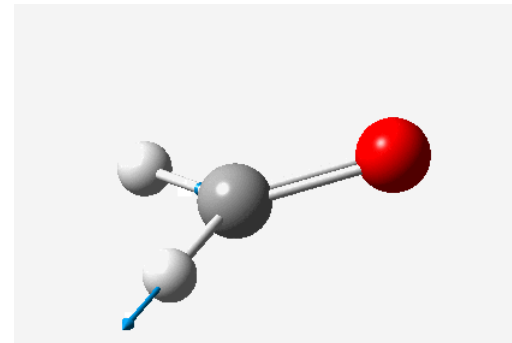
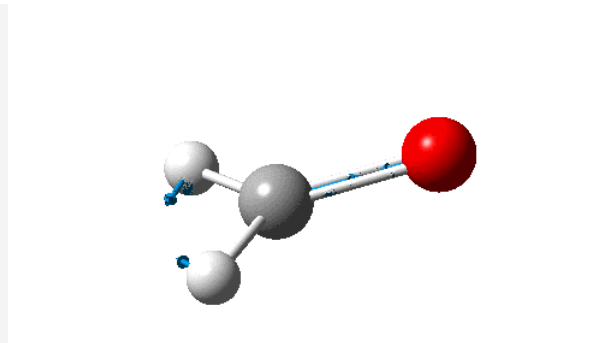
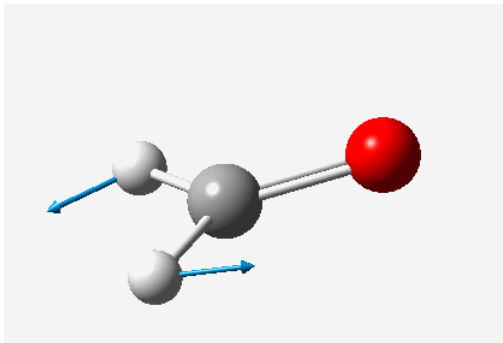


- Plateforme SMAS: Spectrométrie de Masse, Analyses et Spectroscopies
- Membre du Réseau National de Spectrométrie de Masse FT-ICR à très haut champ, fédération de recherche CNRS (FR 3624)
- Spécificité de notre site d'accueil: activation spécifique des ions par infrarouge

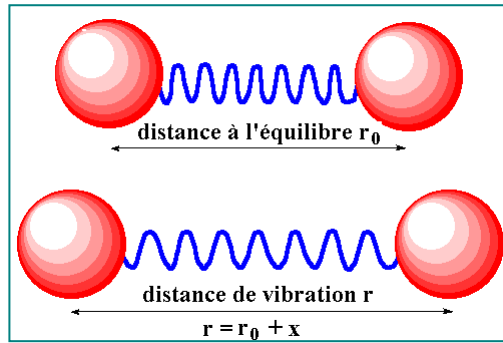
RAPPELS DE SPECTROSCOPIE IR

Mouvements de vibration du formaldéhyde (H_2CO)

- ❑ Les noyaux des molécules bougent.
- ❑ Ce mouvement apparemment désordonné est une combinaison de modes propres, on parle aussi de vibrations moléculaires
- ❑ Chaque atome portant une charge ponctuelle, on a des dipôles électriques oscillant pouvant donc émettre ou absorber un rayonnement électromagnétique.



Vibration Moléculaire = Oscillateur harmonique



$$E = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(r-r_0)^2$$

k : constante de force

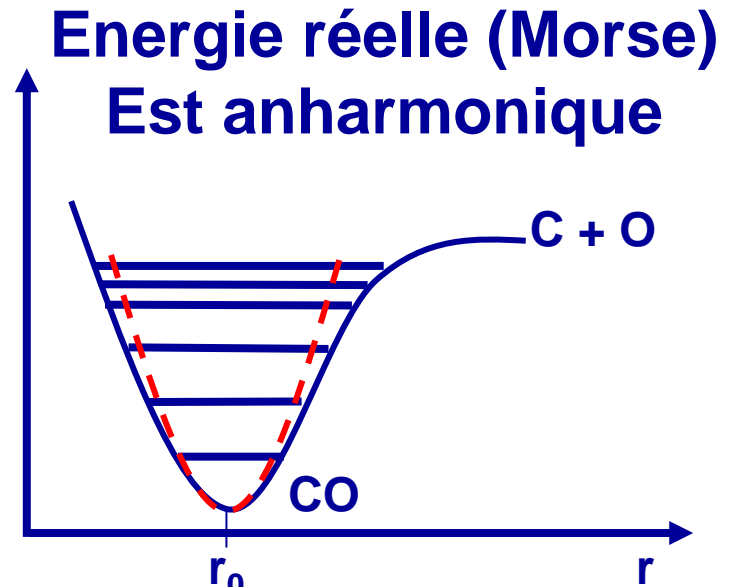
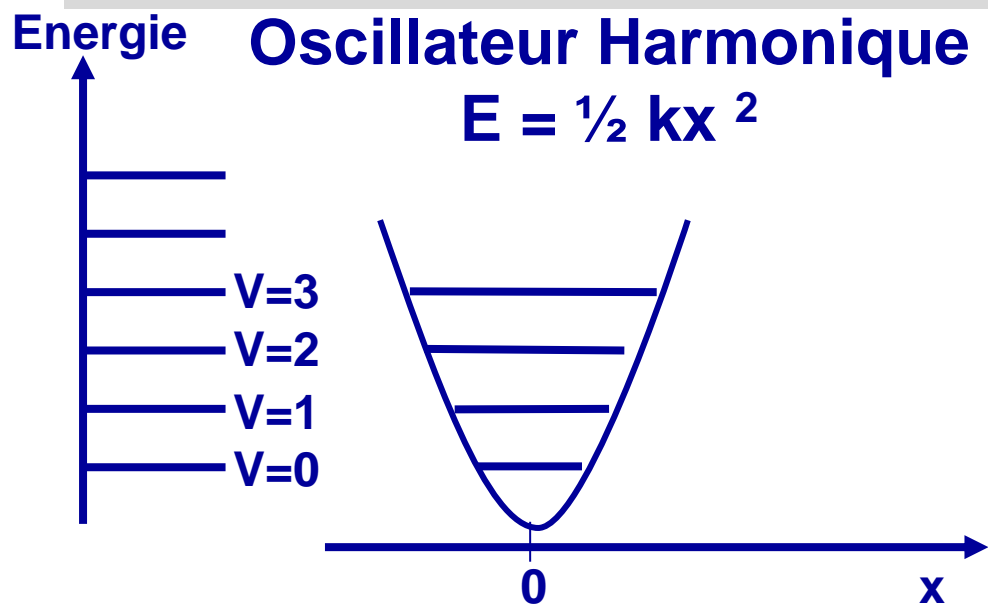
r_0 : distance d'équilibre

x : déplacement par rapport à l'équilibre

Mécanique Quantique: Energie est quantifiée (nombre quantique $v=0, 1, 2, \dots$)

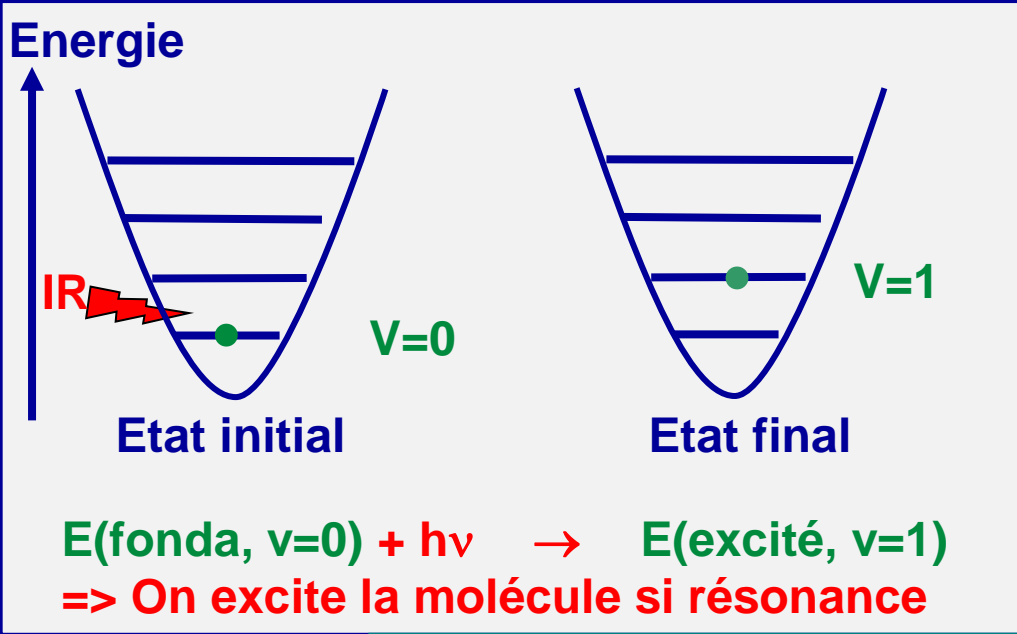
$$E_v = hv (v+1/2)$$

h : constante de Planck, ν fréquence de vibration (Hz)



Absorption infrarouge

Domaines de l'infrarouge

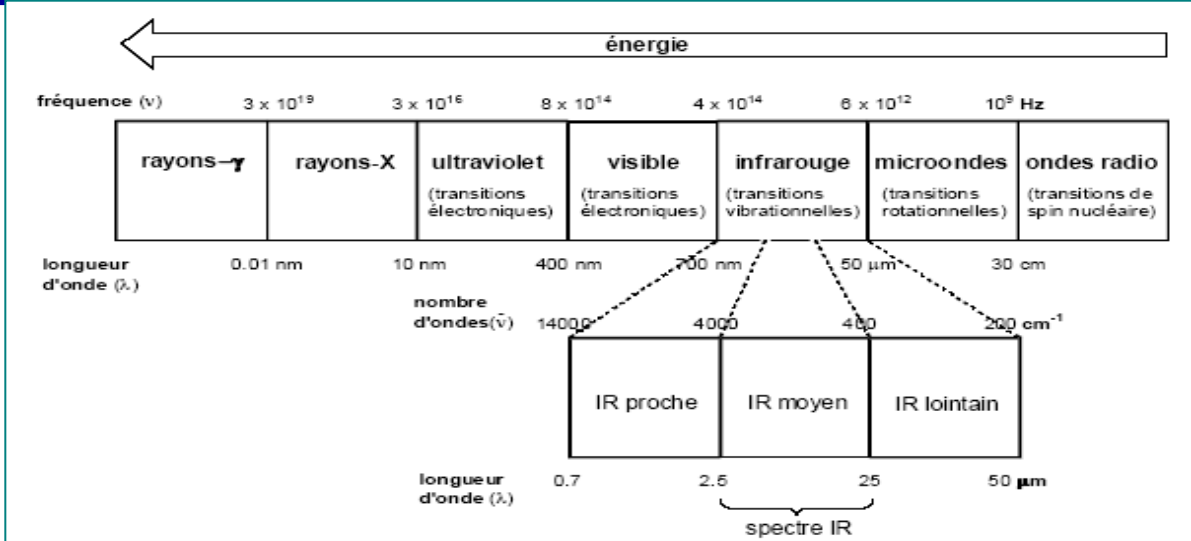


Loi de Beer Lambert

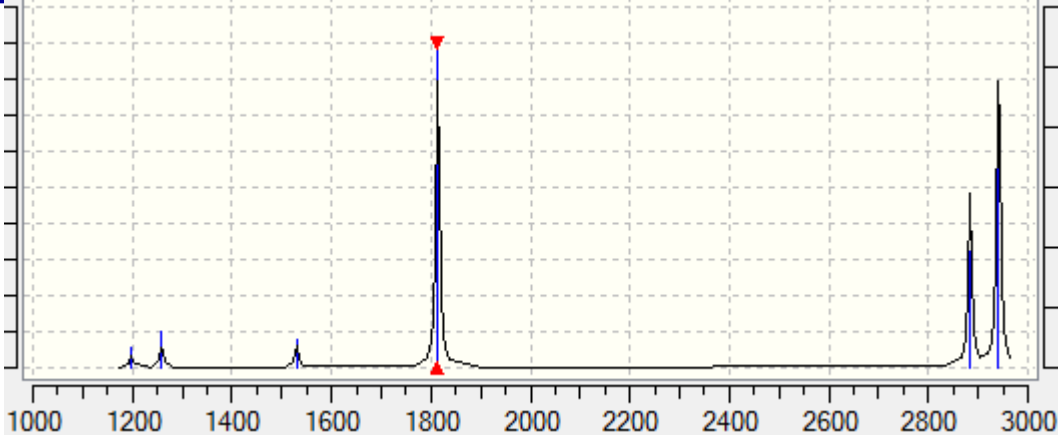
Flux incident I_0 Flux transmis I

$-\log(I/I_0) = \text{Absorbance } A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$

$\epsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire
 C : concentration molaire volumique
 ℓ : longueur de la cuve contenant la solution



Spectre infrarouge de vibration du formaldéhyde (H₂CO)



Unités utilisées:

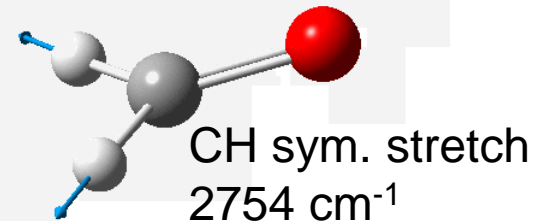
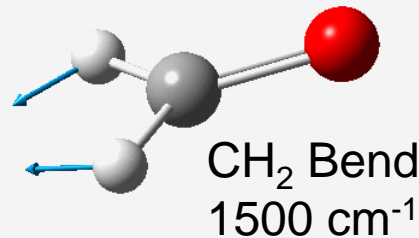
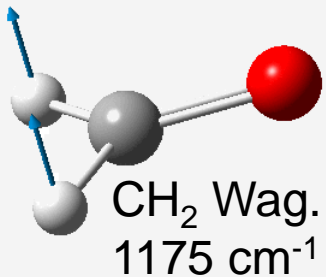
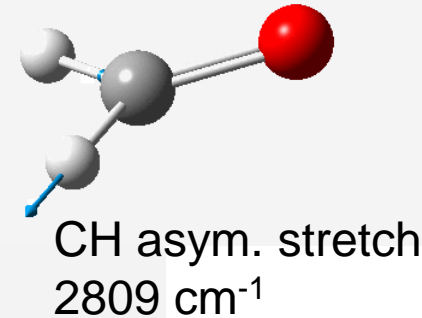
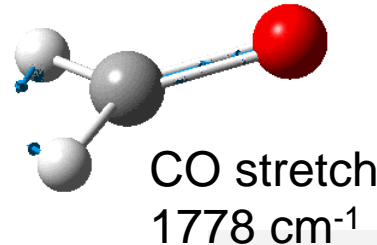
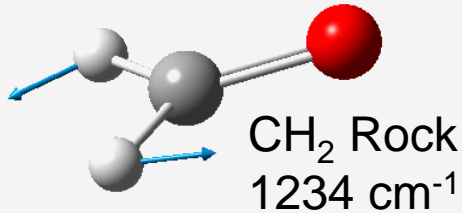
$$E = h \nu$$

$$= h * C * 1/\lambda$$

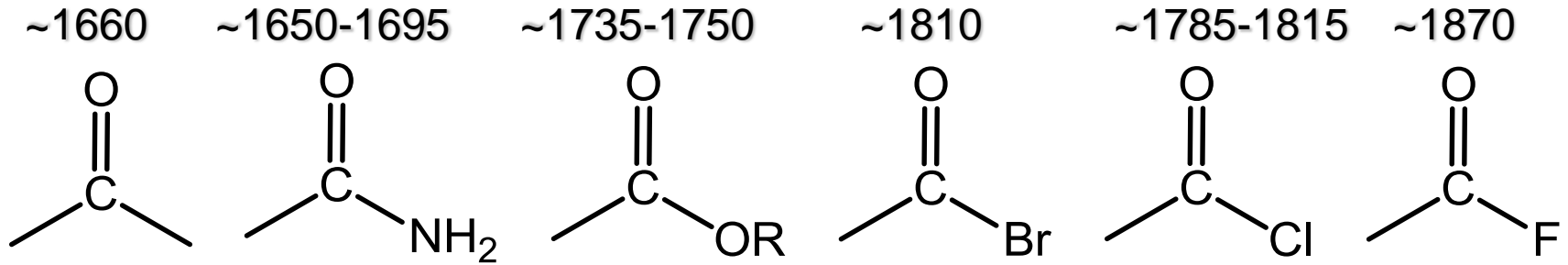
$$= h * C * \bar{\nu}$$

où λ est la longueur d'onde (mm)

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'ondes / cm



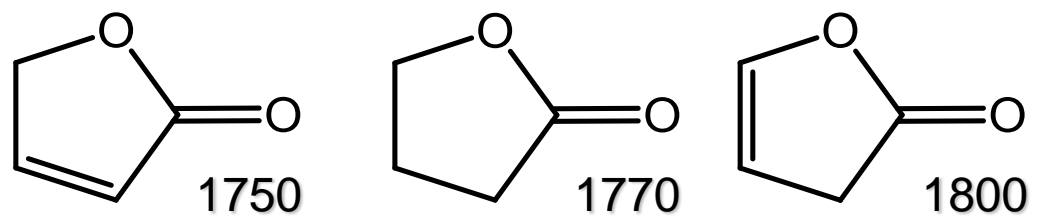
Bande C=O Carbonyle : effets électroniques et de tension de cycle



**Effets inductifs
 attracteurs ↗ :**
 $\nu_{C=O} \uparrow$

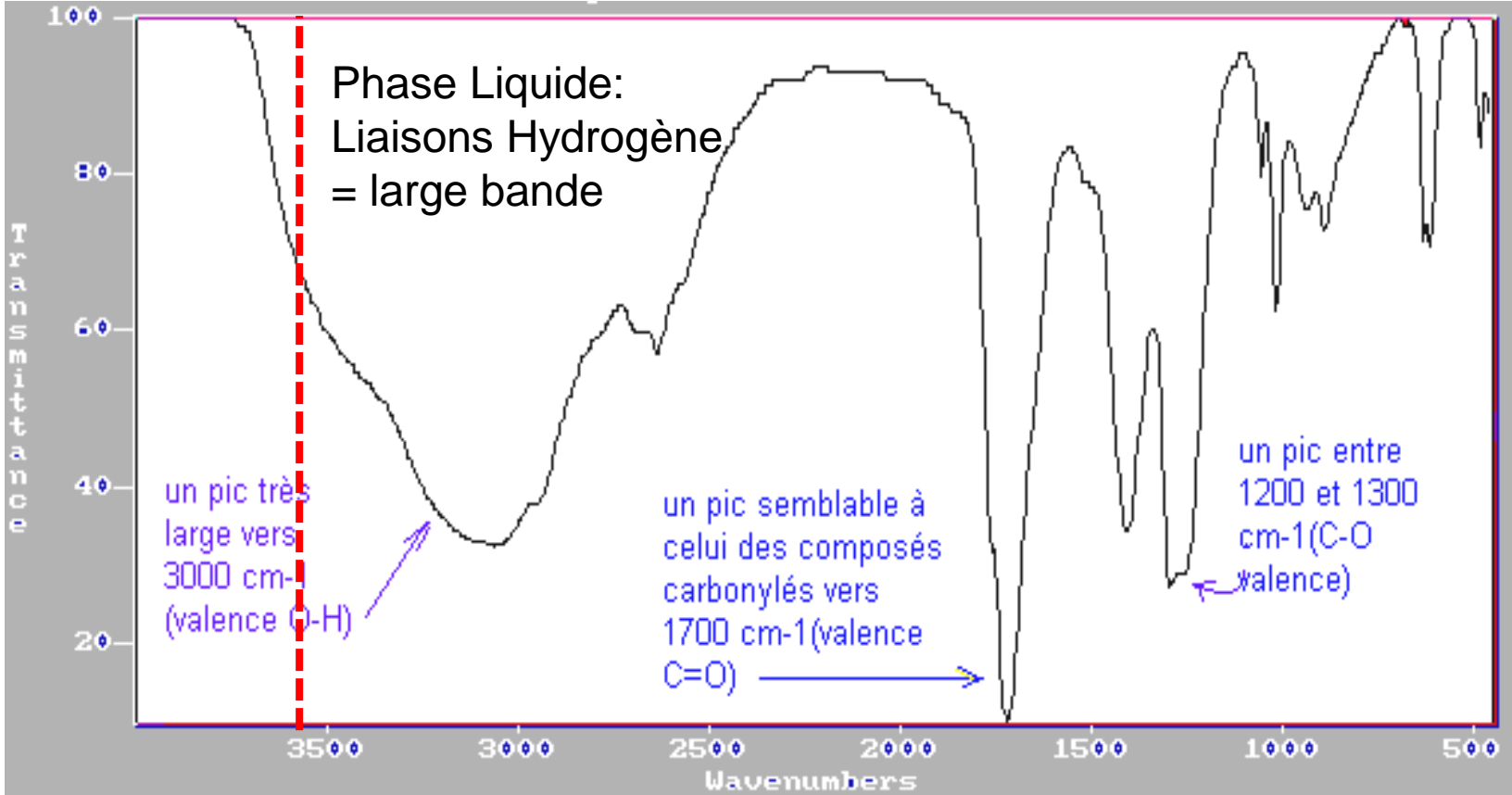
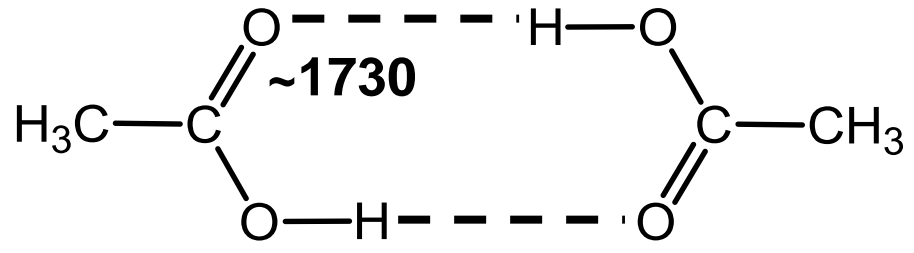
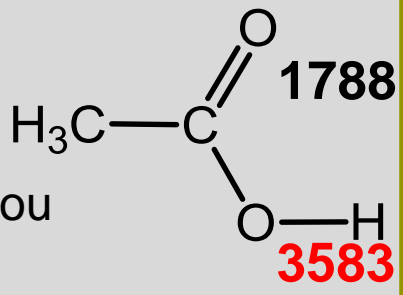
**Effets mésomères
 (résonance) ↗ :**
 $\nu_{C=O} \downarrow$

Lactones: effet de la conjugaison et de tension de cycle



Bande C=O Carbonyle : effet de la liaison hydrogène

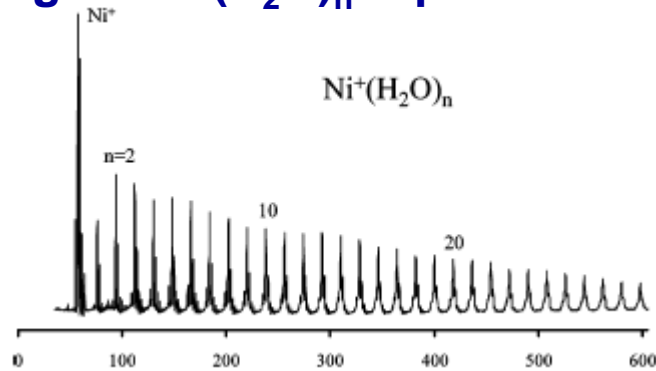
Libre
 (solvant aprotique ou phase gazeuse)



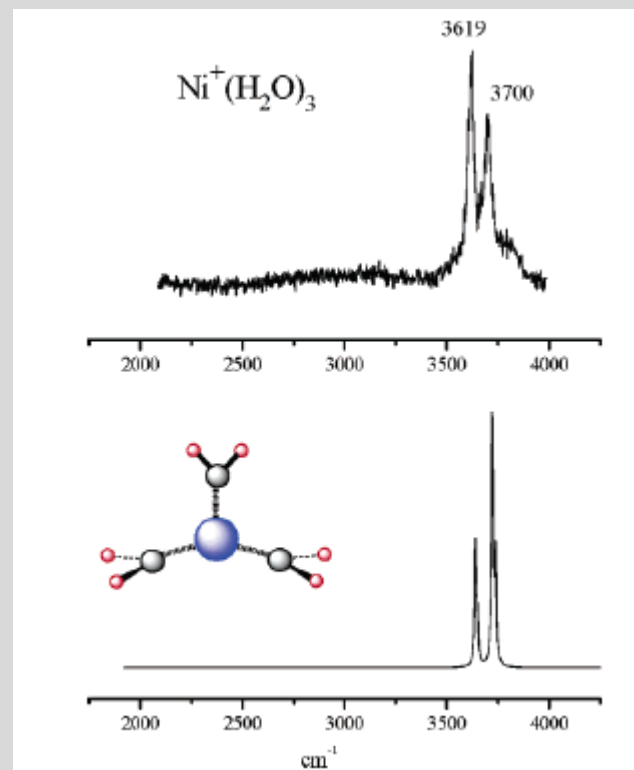
SPECTROSCOPIE D'IONS: QUELQUES ILLUSTRATIONS

Spectroscopie d'ions: sonder la coordination d'un cation métallique

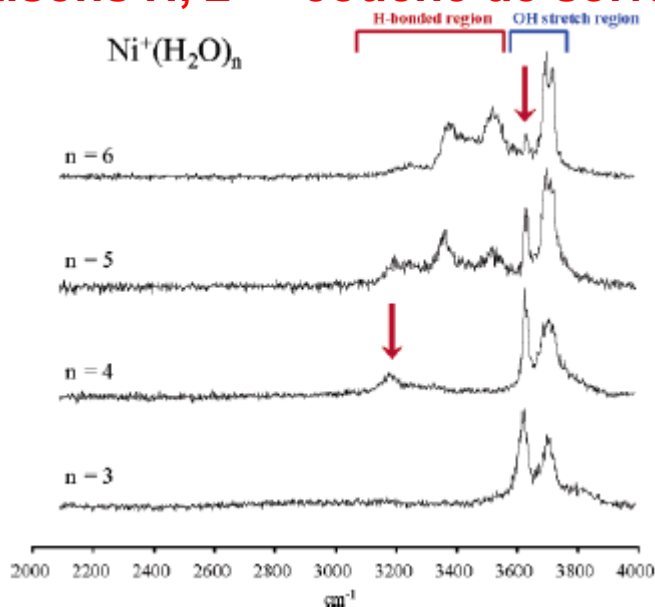
Agrégats $Ni^+(H_2O)_n$: Spectre de masse



Référence: bandes OH de H_2O libre à 3657 and 3756 cm^{-1} .
 Jusqu'à $n=3$, léger décalage vers le rouge



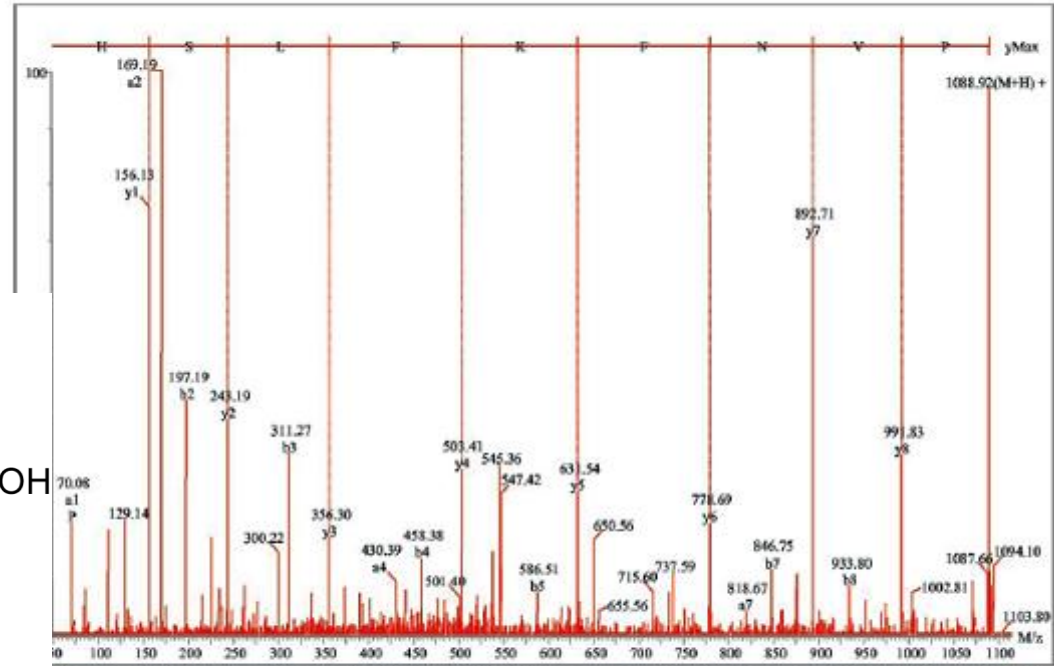
Pour $n > 3$, bandes OH < 3400 cm^{-1}
 => Liaisons H, 2^{de} couche de solvation



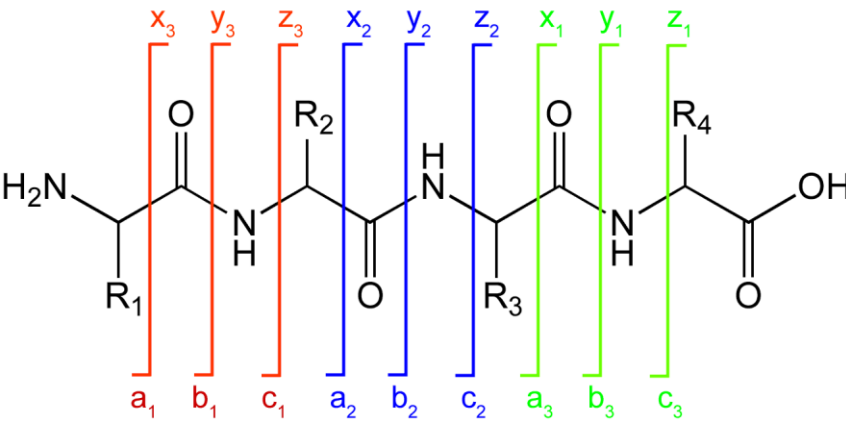
Fragmentation de peptides par CID permet de dériver la séquence

8552

Novel Peptidase Substrates



1. 3. Representative peptide sequencing by ESI-MS/MS. Product ion mass spectra for the mass-selected protonated peptide PVNFK-I acquired using the high-resolution orthogonal time-of-flight mass analyzer after 28 eV collision-induced dissociation with argon. Note that all of the Y-type (Y1-Y8) ionic fragments were formed and clearly detected, which allowed complete sequencing of the peptide.



Nomenclature: P. Roepstorff et al.
 J. Biomed. Mass Spectrom. 1984

Mécanisme de fragmentation?

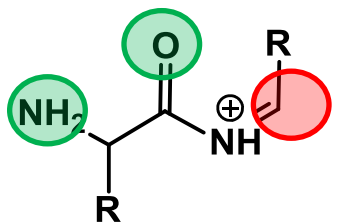
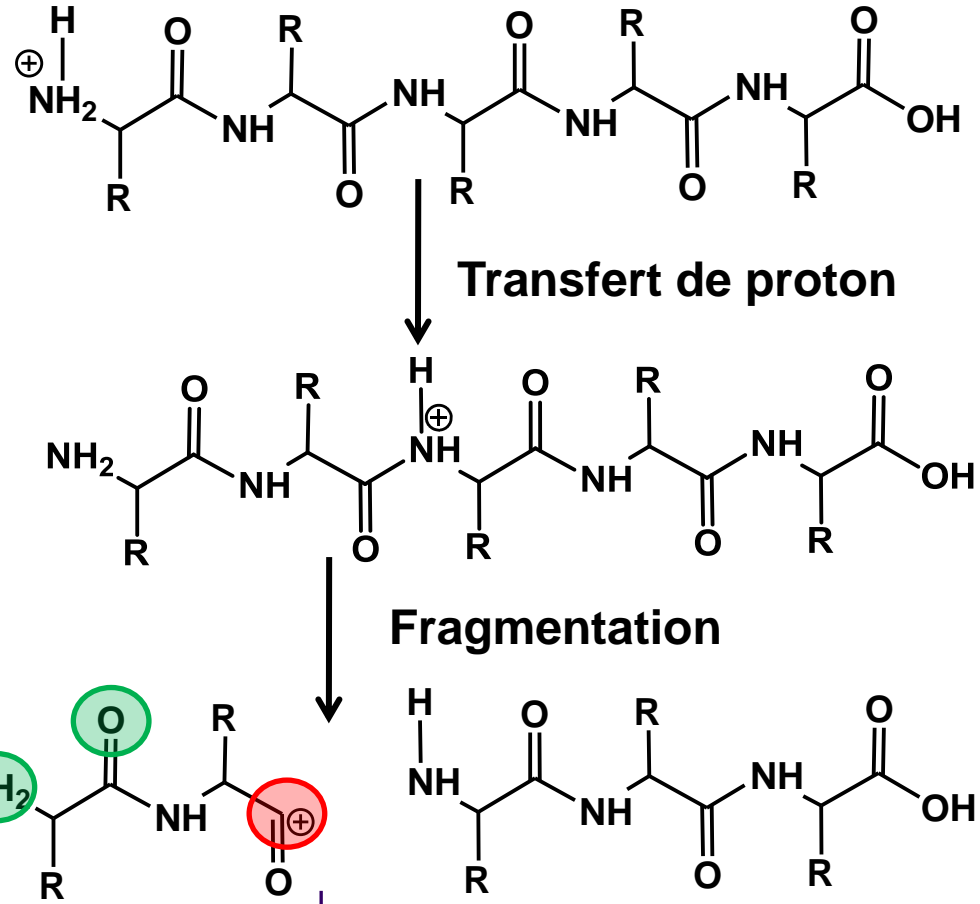
Formation et réarrangement des ions a_n et b_n : structure et énergétique

Dans des conditions de collisions (CID):

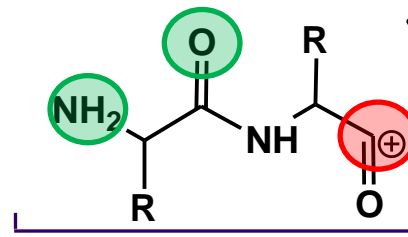
- Transfert(s) de protons
- Fragmentation (a/x, b/y fragments)

Et aussi une chimie riche avec des réarrangements (concertés ou non) de type addition/élimination via:

- **Des sites Nucléophiles**
- **Des sites électrophiles**

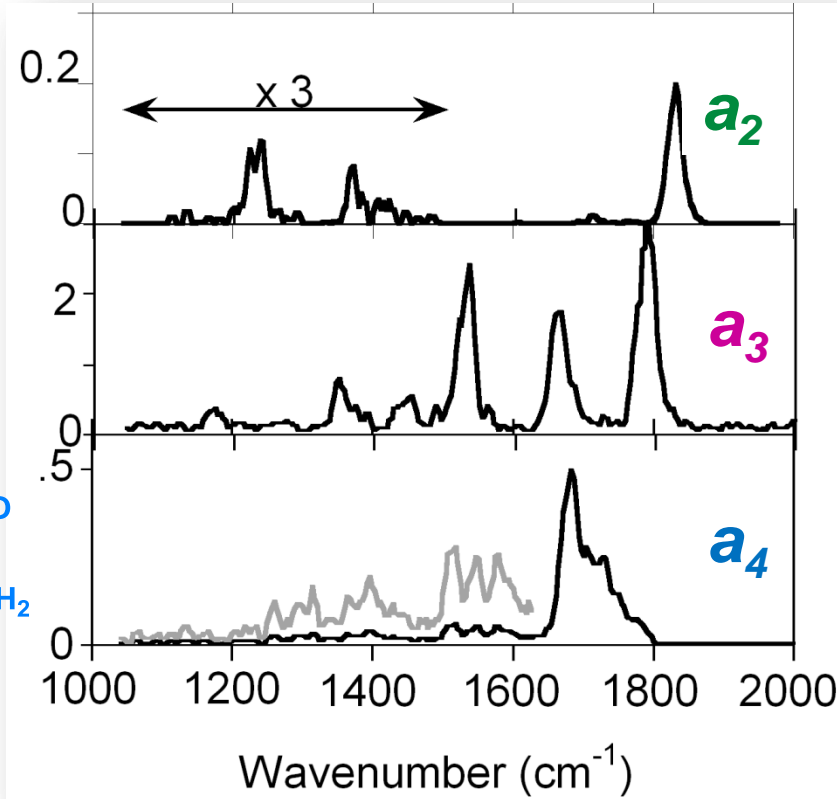
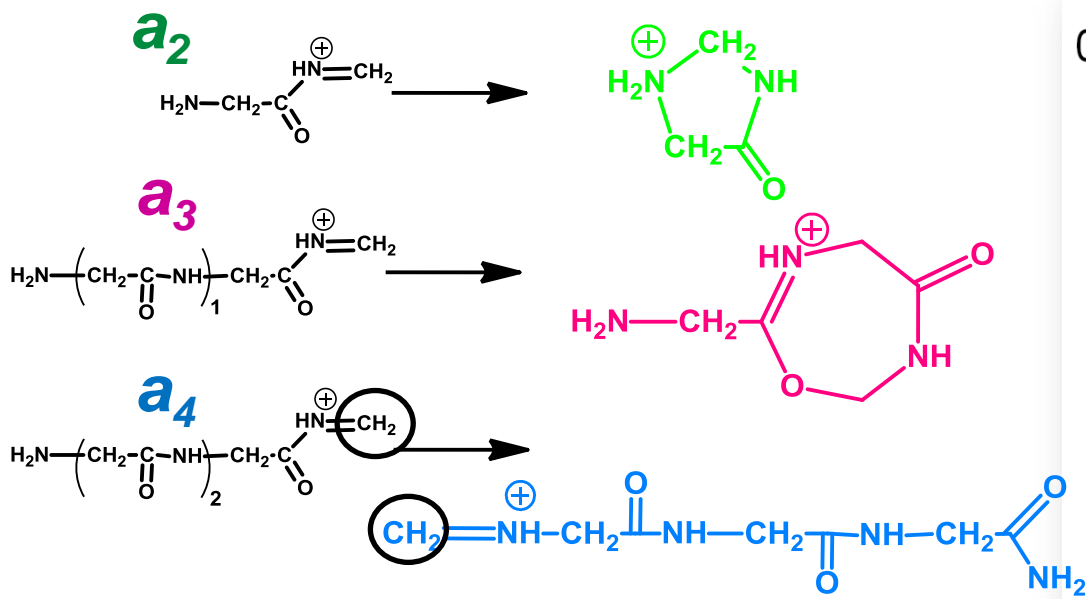
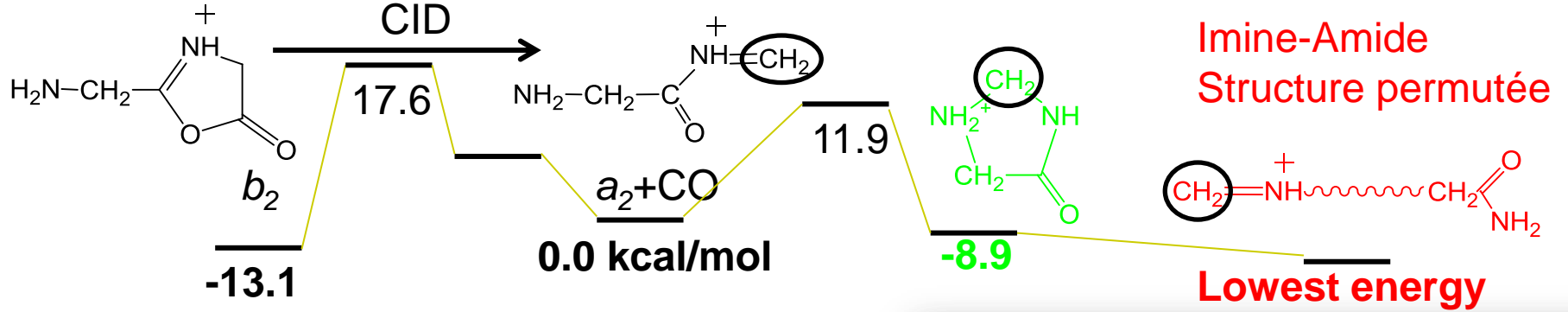


a_2 -ion
(imminium?)

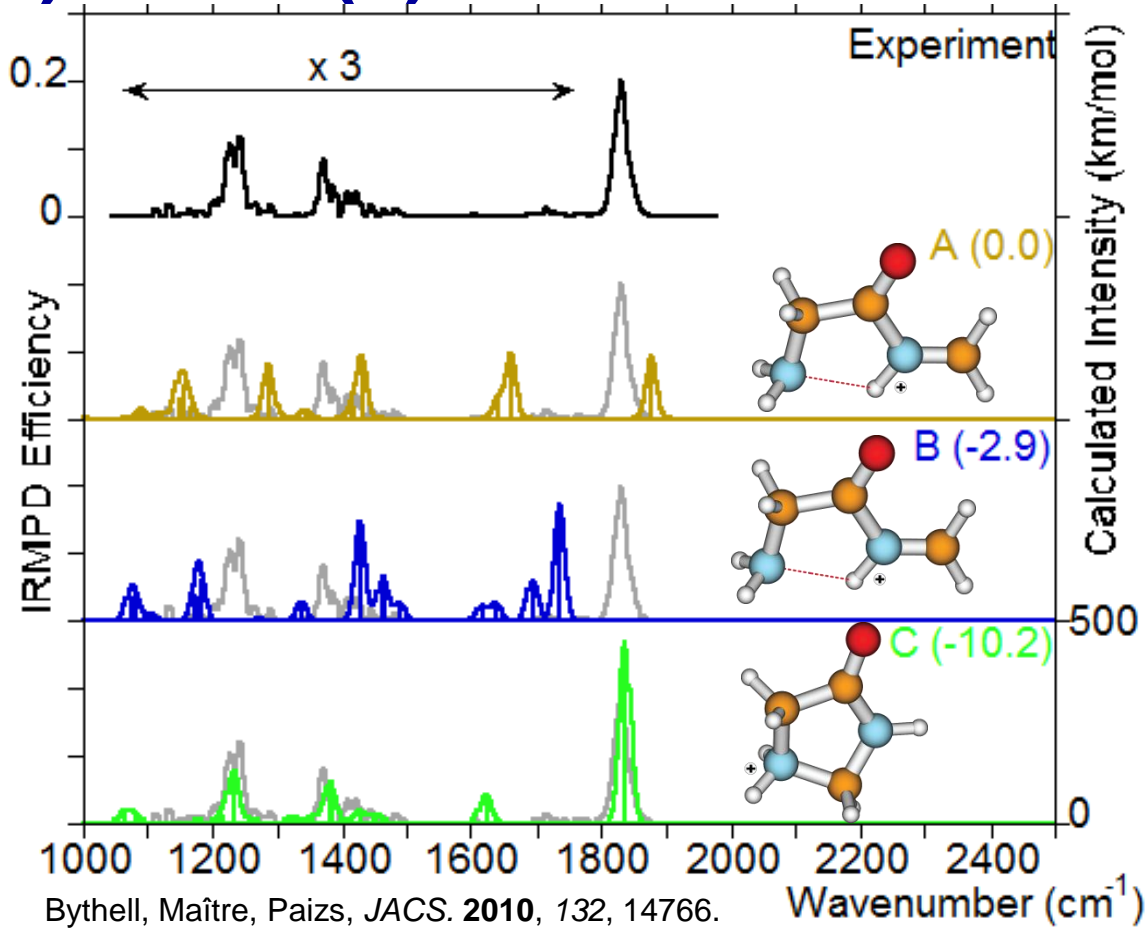
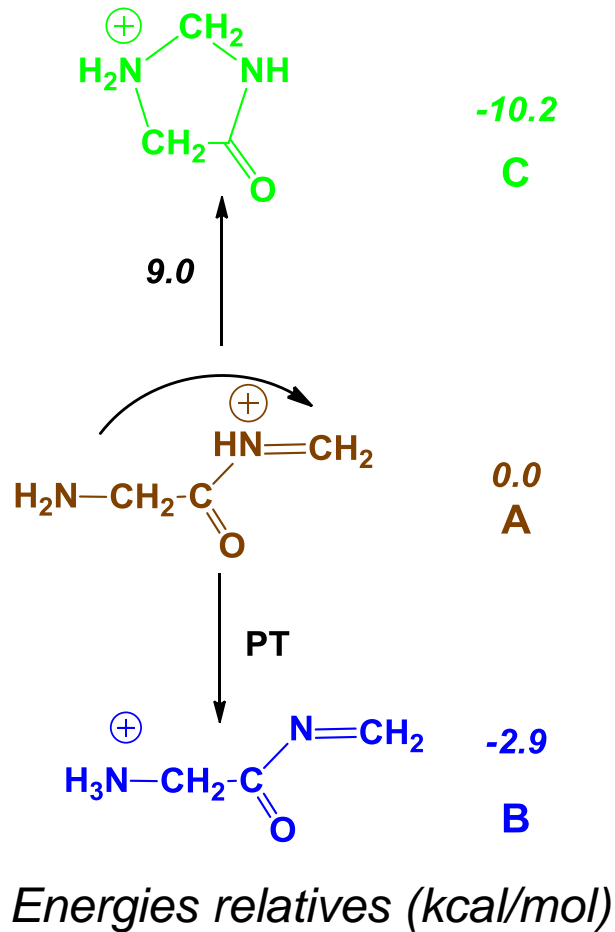


b_2 -ion
(acylium?)

Ions fragments a_n : formation et réarrangement / CID



Ion fragment a_2 de $[GGG+H]^+$: Isomère(s) formé(s)?

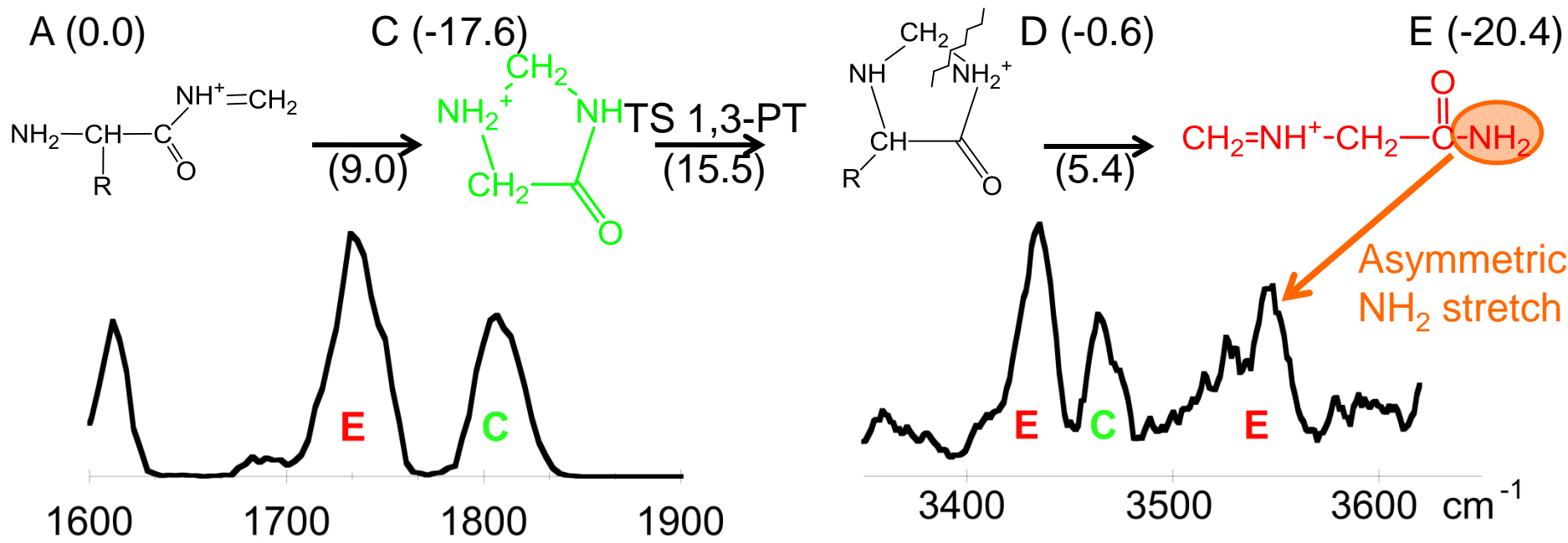
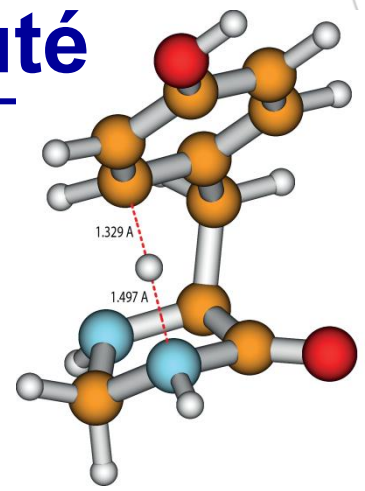


Un (cyclique) ou deux isomères formés?

Avec des conditions expérimentales similaires (K.W M. Siu and co-workers, *JPC. Lett.* 2010, 1, 868), il a été proposé que l'isomère permuté est aussi formé.

Mise en évidence de 2 isomères: Signature IR de l'isomère permuté

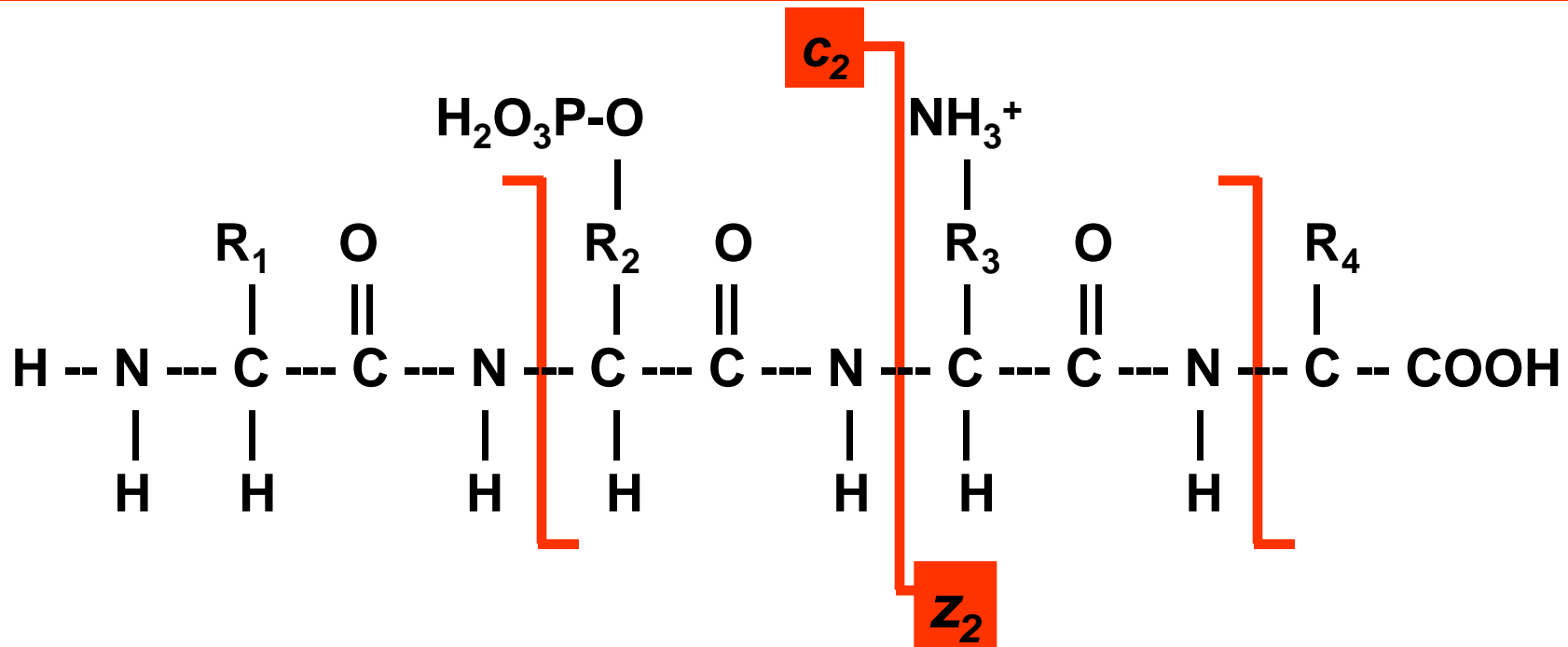
- Isomérisation cyclique -> permuté »: le point clé est une énergie d'activation associée à un transfert de proton 1,3.
- Transfert de proton 1,3 peut être catalysé (groupe aromatique de la tyrosine (15.5 vs 32.1 kcal/mol, Bythell *et al*, IJMS 2012, 316-8, 227) ou Phe (IJMS, 2012, 330-332, 254))



- ~3530 cm⁻¹ :signature IR du réarrangement des a_n: voir aussi Wassermann; Boyarkin; Paizs; Rizzo, JASMS 2012, 23, 1029

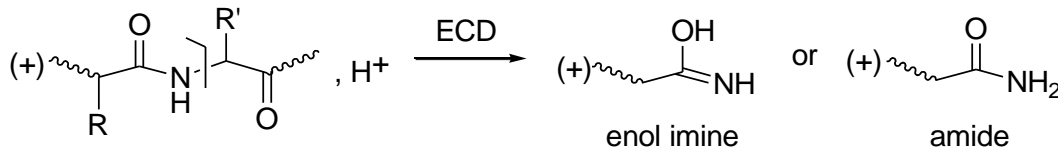
ECD: un mode de fragmentation spécifique

Fragmentation d'un peptide induite par capture électronique ou Electron Capture Dissociation (ECD).



ECD: Fragmentation spécifique selon la chaîne peptidique, préserve en particulier l'information relative aux Modifications Post-Traductionnelles (PTM).

Mécanisme de fragmentation induite par capture électronique (ECD): spectroscopie des ions c_n^+ .



Formation d'ions c en ECD d'un peptide doublement chargé

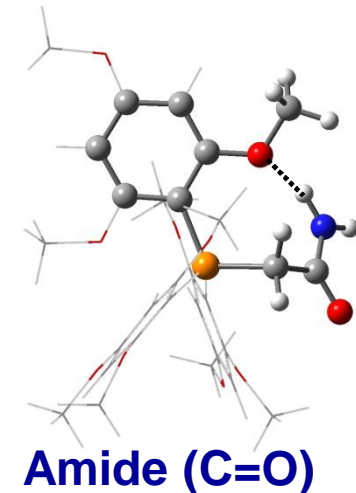
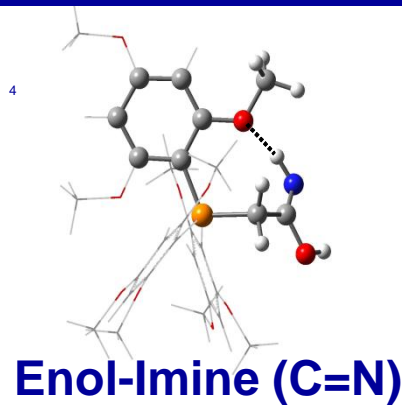
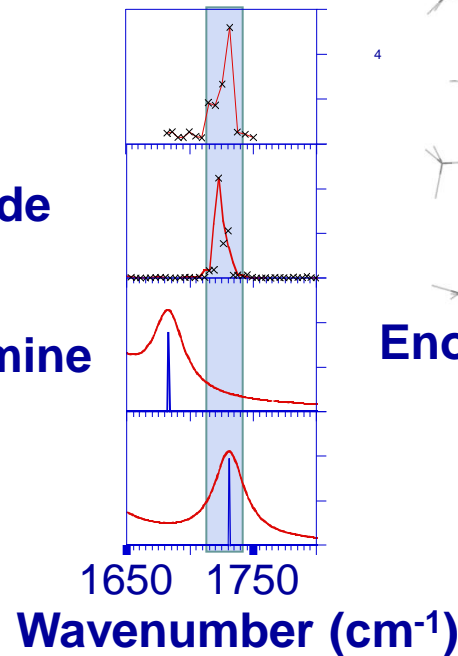
Formation d'ions c_n^+ de type amide et non enol-imine par ECD

Exp ion c_0^+

Exp réf. Amide

Calc. Enol-Imine

Calc. Amide



G. Frison et al. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 14916-14917.

**Bande à 1731 cm^{-1} : stretch C=O
Démontre qu'un amide est formé**

QUELQUES DATES ASSOCIÉES AU DÉVELOPPEMENT DE L'IRMPD

1978: Première mise en évidence de l'IRMPD dans des conditions FT-ICR

« There are many possible extensions and applications of the present results ... Numerous aspects of the photophysics of multiphoton absorption processes can be studied, including collisional energy relaxation rates and IR emission lifetimes. **Infrared absorption spectra of gas phase ions can be obtained by monitoring dissociation or by observing modified reaction rates as a function of wavelength.** The low power requirements ($<0.5 \text{ W cm}^{-2}$) imply that a wide range of available infrared lasers can be employed. Because of the slow nature of the process, the potential energy surface available to the decomposing molecule is thoroughly sampled below (but not above) the lowest energy decomposition pathway. This offers intriguing possibilities for mechanistic studies. In addition one can selectively heat ions and observe dissociation processes in cases where elevated temperatures would lead to degradation of neutral precursors (e.g., polypeptides) prior to ionization. »

Multiphoton Dissociation of Molecules with Low Power Continuous Wave Infrared Laser Radiation

R. L. Woodin, D. S. Bomse,²⁸ and J. L. Beauchamp*

Journal of the American Chemical Society / 100:10 / May 10, 1978

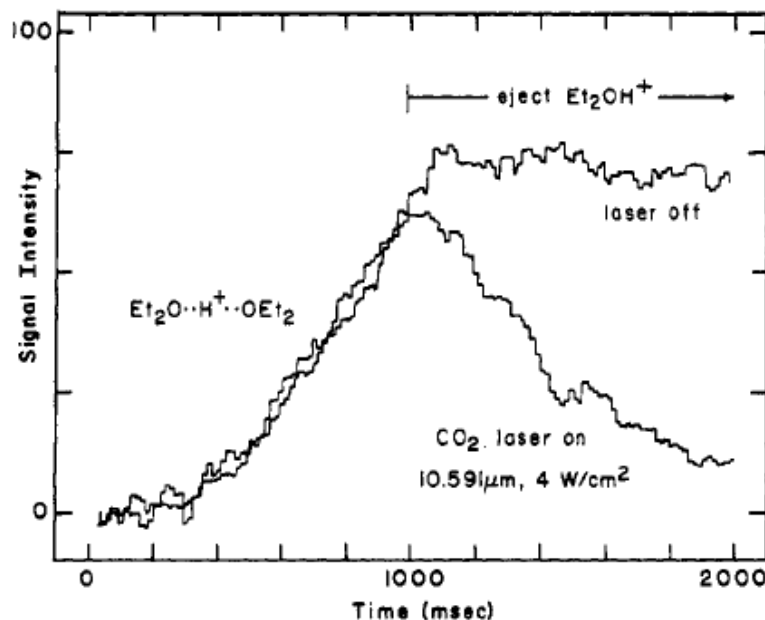
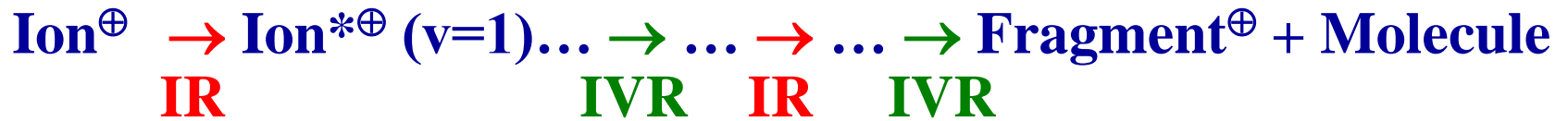


Figure 1. Ion intensity vs. trapping time for a typical multiphoton dissociation experiment. At a diethyl ether pressure of 5.5×10^{-7} Torr ions are formed by a 10-ms 70-eV electron beam pulse. The upper trace is the proton bound dimer signal with the laser off. Ejection of $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+$ beginning at 1-s trapping time halts further formation of the dimer. Continuous irradiation by the infrared laser at 4 W cm^{-2} coincident with ejection of $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+$ (lower trace) results in photodissociation of the dimer. At this pressure the time between collisions is ~ 50 ms.

Spectroscopie d'ions base sur une fragmentation induite par absorption IR

=> Besoin de lasers intenses et accordables

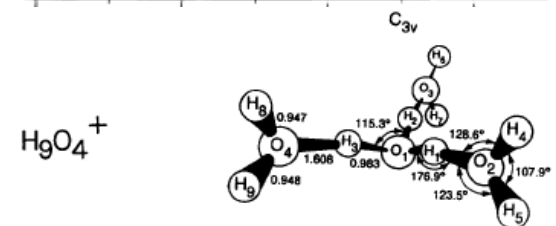
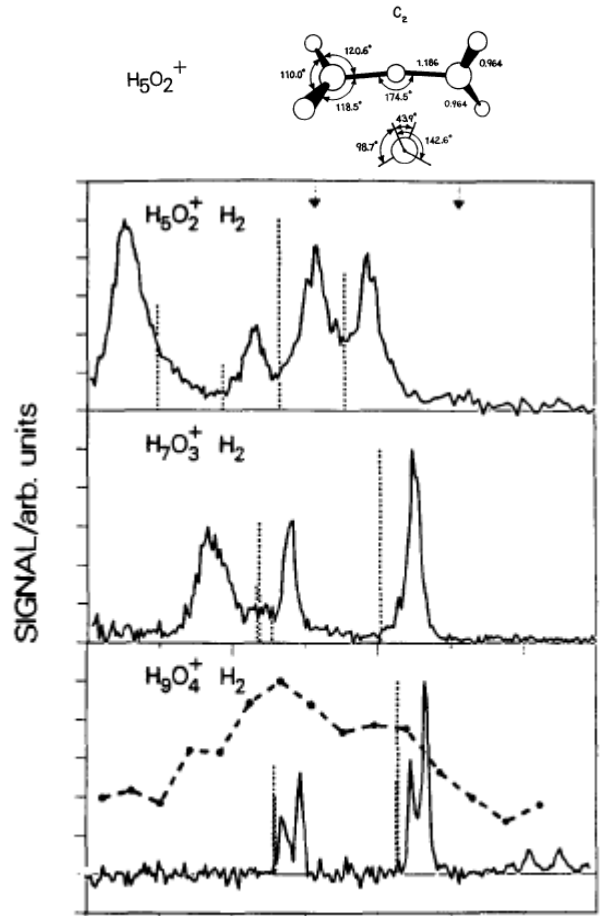
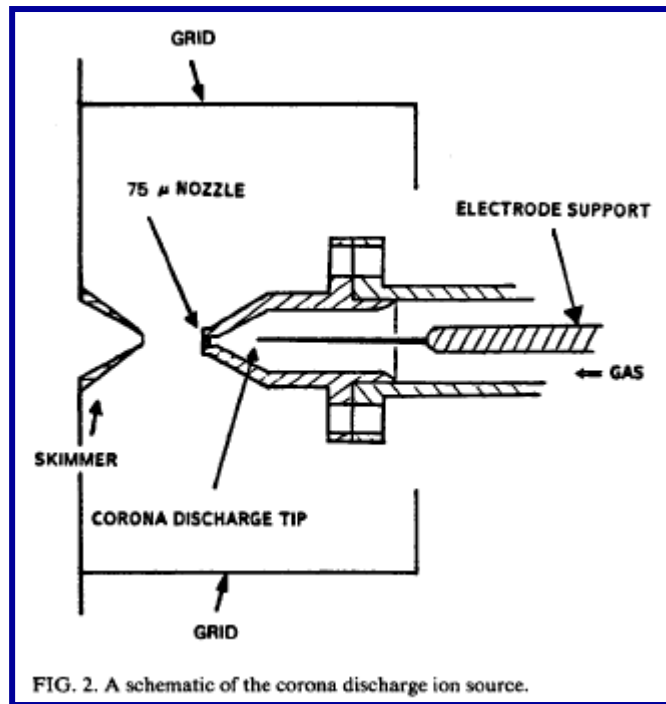
- 1978: CO₂ laser, fixed photon energy at 940 cm⁻¹.
 - First evidence for IRMPD under Tandem Mass Spectrometry conditions
 - J.L. Beauchamp and coworkers, JACS 1978, 100, 3248.



- 1985: IR spectra / 2000-4000 cm⁻¹ range.
 - OPO or DFG laser systems, limited to weakly bound ions.
 - NH and OH stretching region => H-bonding network
 - Y.T. Lee and coworkers, J.Chem.Phys. 83, 3705 (1985)

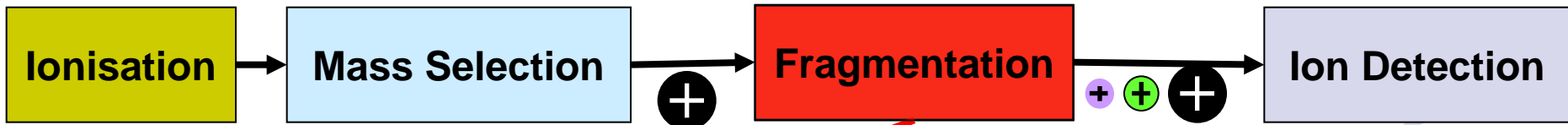
- 2000, IR Fingerprint Spectra / 800-2000 cm⁻¹ range.
- Two IR Free Electron Lasers (FELs) available worldwide.
 - At FELIX, J. Oomens *et al*, Astrophys. J. 2000, 542, 404.
 - At CLIO/FTICR, J. Lemaire *et al*, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 273002

Y.T. Lee : spectroscopie du proton hydraté $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_n$

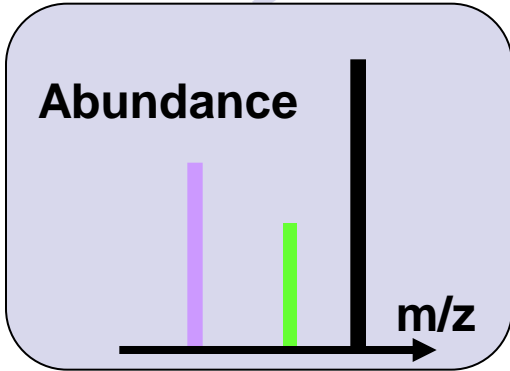


MISE EN ŒUVRE DE LA SPECTROSCOPIE IRMPD

Spectroscopie d'ions IRMPD: Implémentation simple



**Fragmentation induite par absorption
résonante de multiple photons IR**

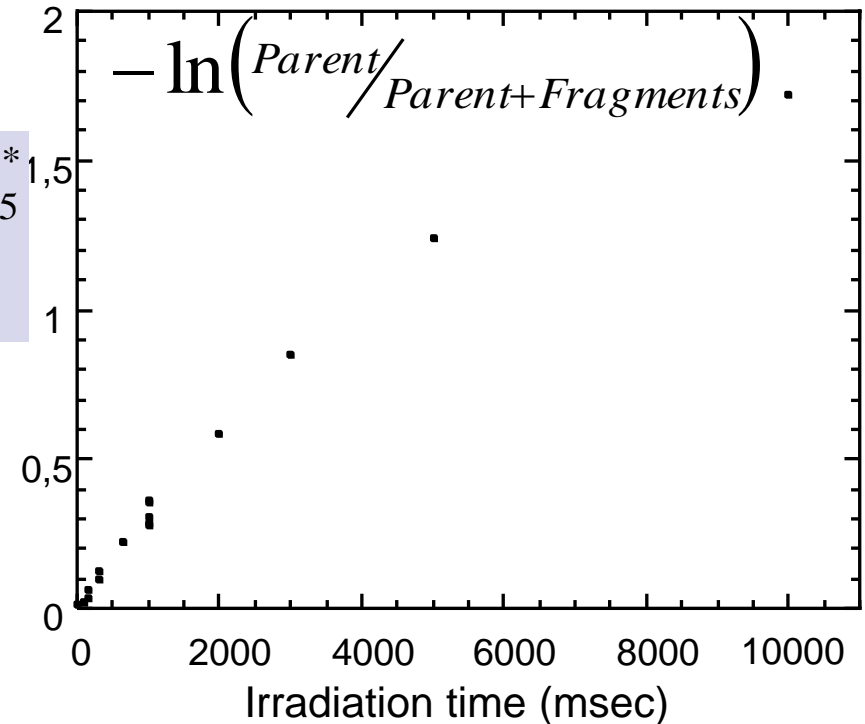
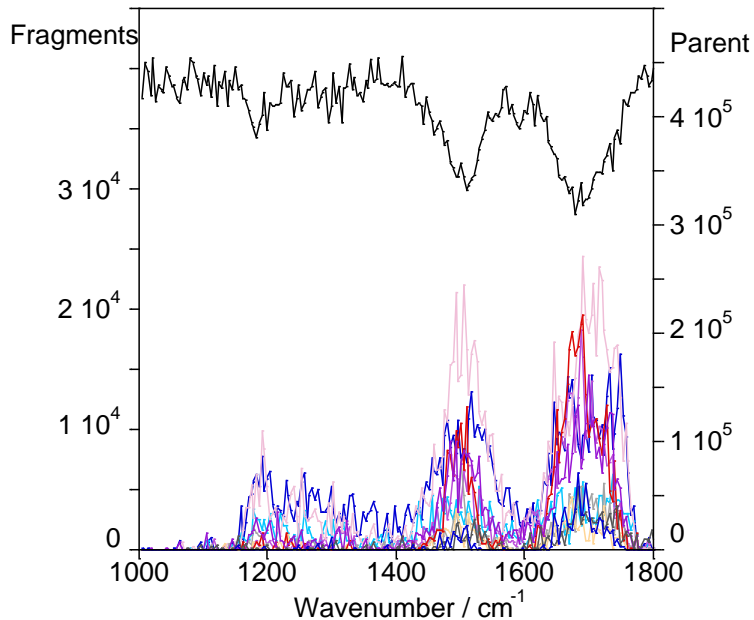
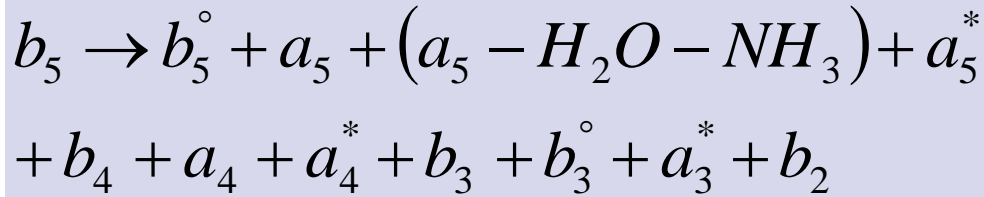


**On sonde le rendement de fragmentation
en fonction de la longueur d'onde IR**

- Très peu de modifications sur le spectromètre de masse:
 - Accès optique,
 - Synchronisation de l'obturateur du laser avec la séquence MS/MS...
- Utilisation du système de contrôle standard: mode chromatogramme.
 - N varie linéairement avec le temps => « chromatogramme=spectre IR »

Comment construit-on le spectre IRMPD?

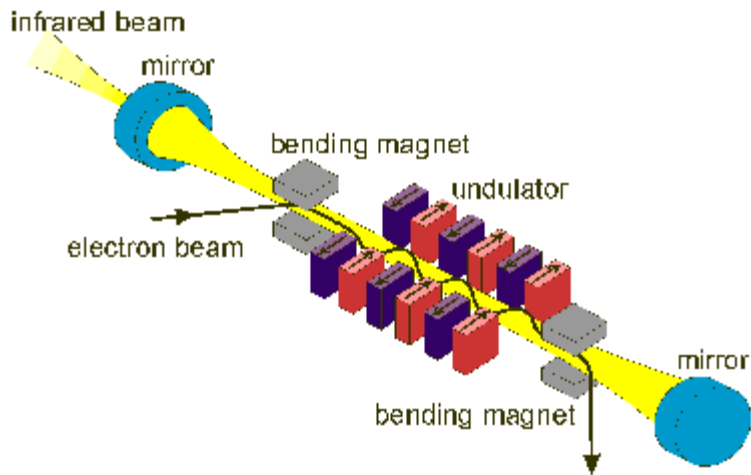
b_5 ion of GGGGGR⁺



Acquisition et extraction du TIC en « mode profile »

CLIO : un laser à électrons libres (LEL) dans l'infrarouge basé à ORSAY

LEL parfaitement adapté pour l'IRMPD (dissociation induite par absorption de plusieurs photons IR) et la spectroscopie.



Deux façons d'accorder la longueur d'onde:

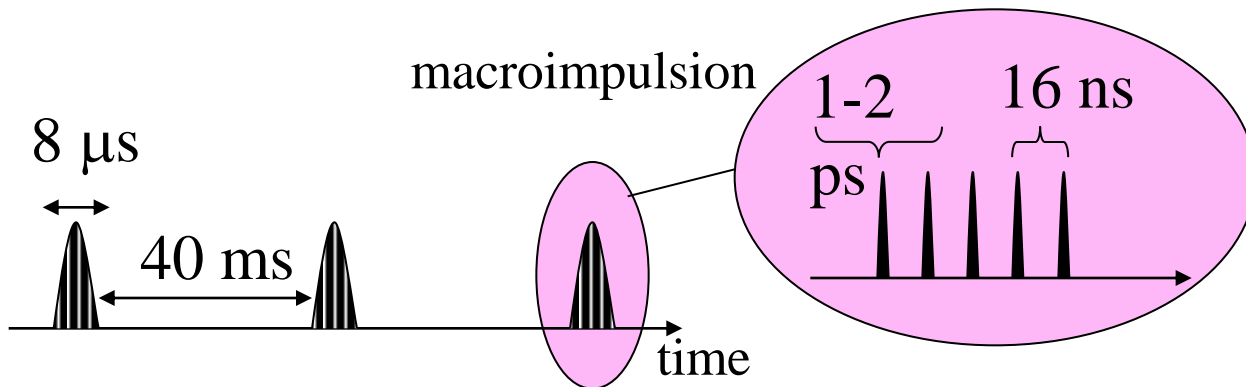
- Ajuster l'énergie du faisceau d'électrons (16-45 MeV),
- Ajuster le champ magnétique (Gap de l'onduleur)

Un "tir à 40 MeV" -> 800 à 1600 cm^{-1}

Un spectre IR 800-1600 cm^{-1} -> 1 heure

LEL CLIO (500-2500 cm^{-1}) puissance ~1W

Largeur de bande relative $\Delta\lambda/\lambda$ (fwhm) ~0.3%



Laser pulsé à 25 Hz

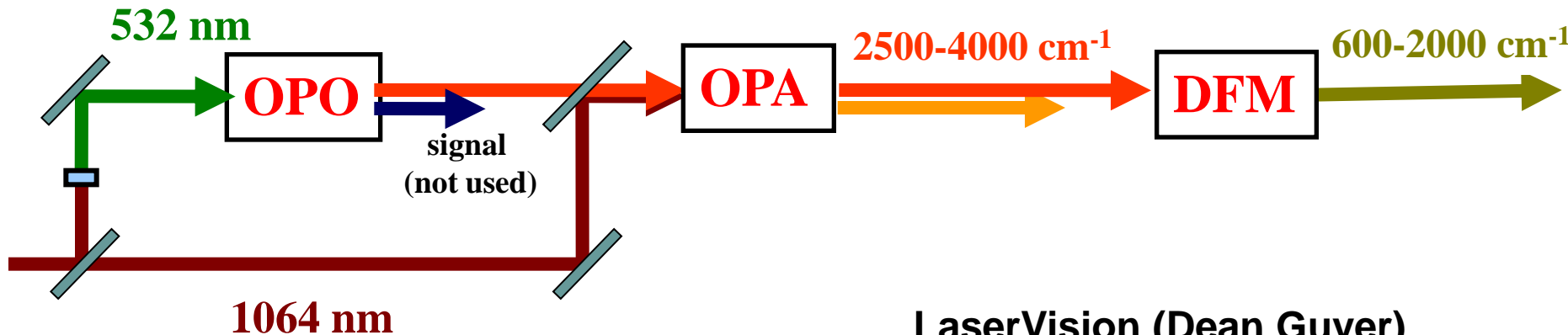
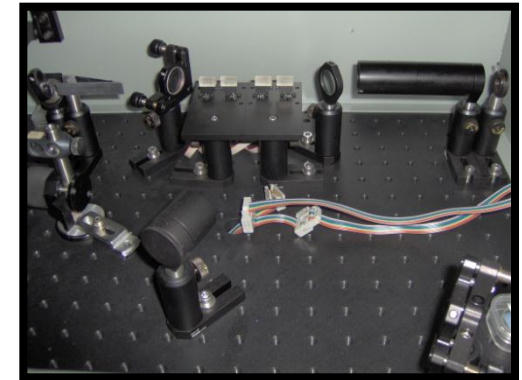
Laser de table paramétrique infrarouge OPO/OPA

Basés sur les propriétés optiques non-linéaires de cristaux:
KTP, KTA, LiInS₂, AgGaSe₂

Oscillateur
Paramétrique
Optique

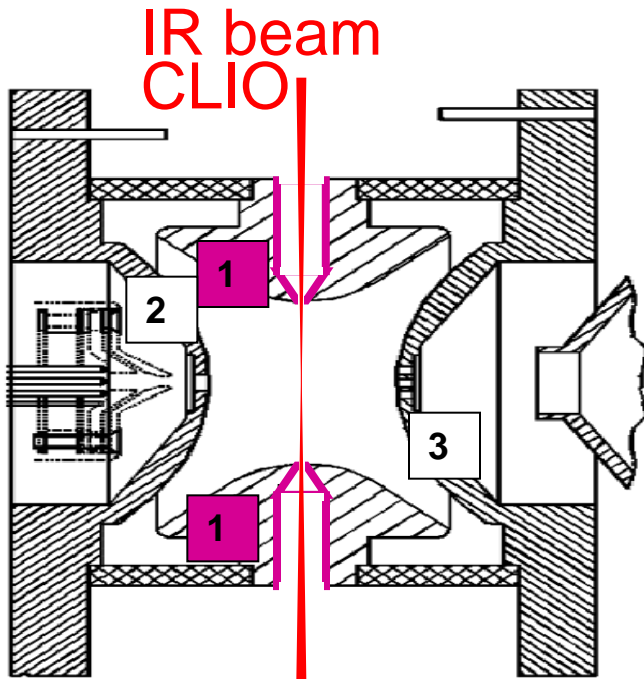


Amplificateur
Paramétrique
Optique



LaserVision (Dean Guyer)

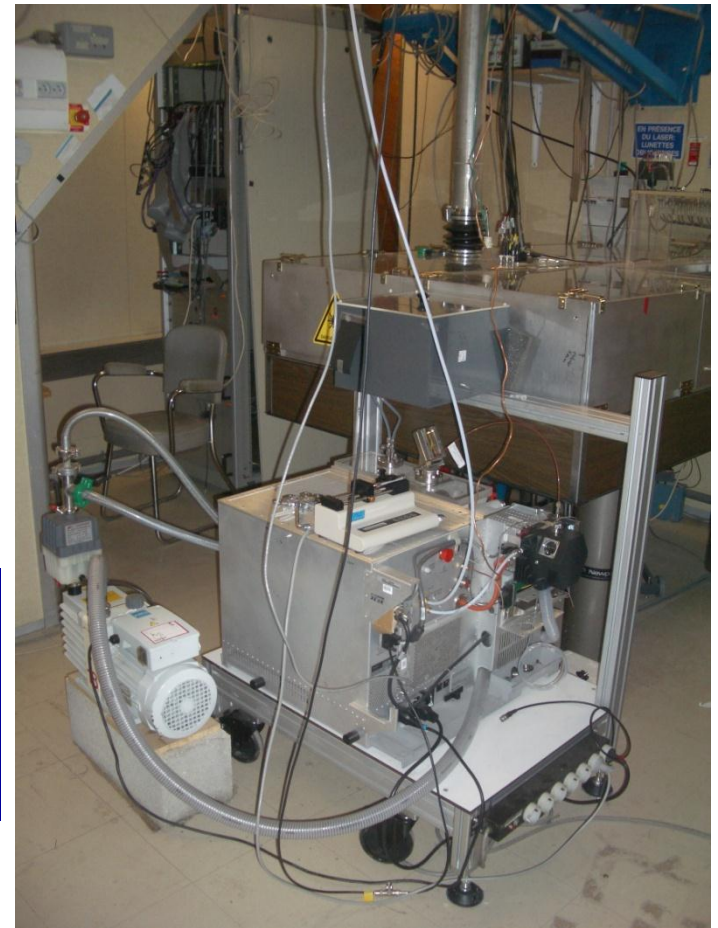
Spectroscopie IRMPD d'ions avec un piège à ions quadripolaire (Bruker Esquire 3000+)



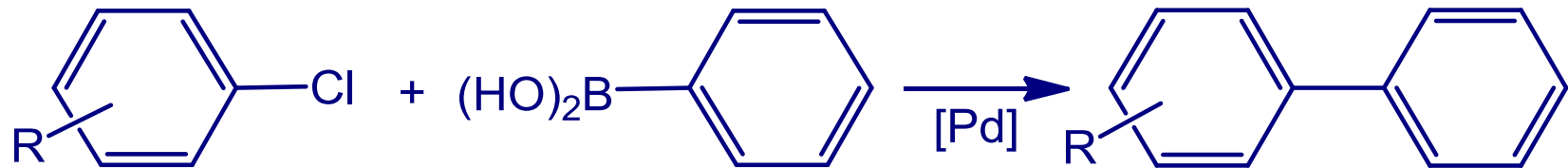
(1) modified ring electrode

(2)&(3) endcap electrodes

✓ Très bon recouvrement laser/paquet d'ions:
une seule impulsion laser ($8 \mu\text{s}$) est parfois
nécessaire



Réactions de couplage croisé catalysées par Pd: l'espèce catalytique est [Pd(0)]



- Les réactions de couplage croisé (Prix nobel de Chimie 2010) sont essentielles pour la création de liaisons C-C, C-N, C-O et C-S

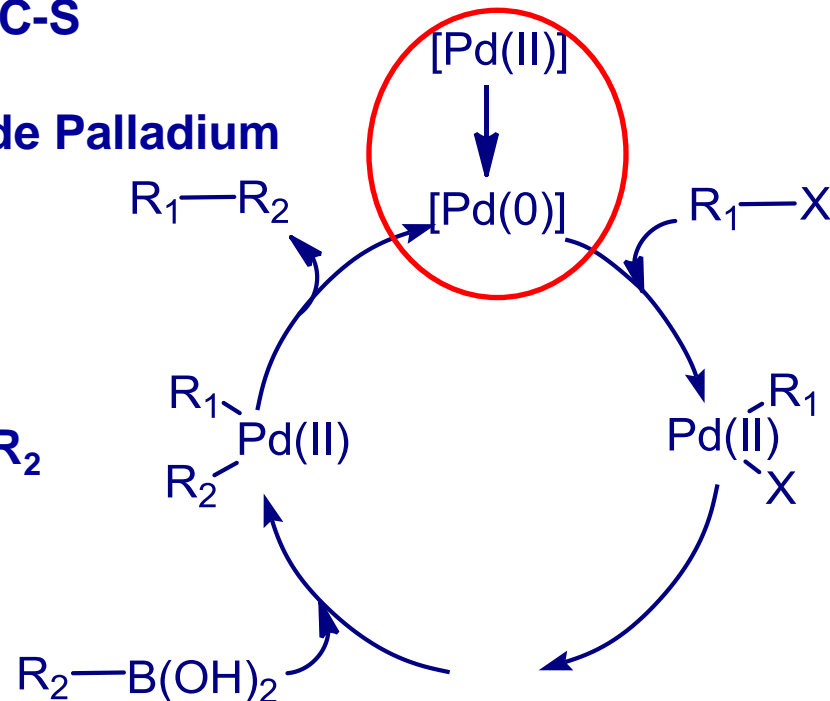
- Peuvent être catalysées par des complexes de Palladium

- Quelle est l'espèce catalytique?

Un complexe L-Pd(0)-L à 14-électron.

- 1^{ère} étape: addition oxydante de R₁-X
- dernière étape: élimination réductrice de R₁-R₂

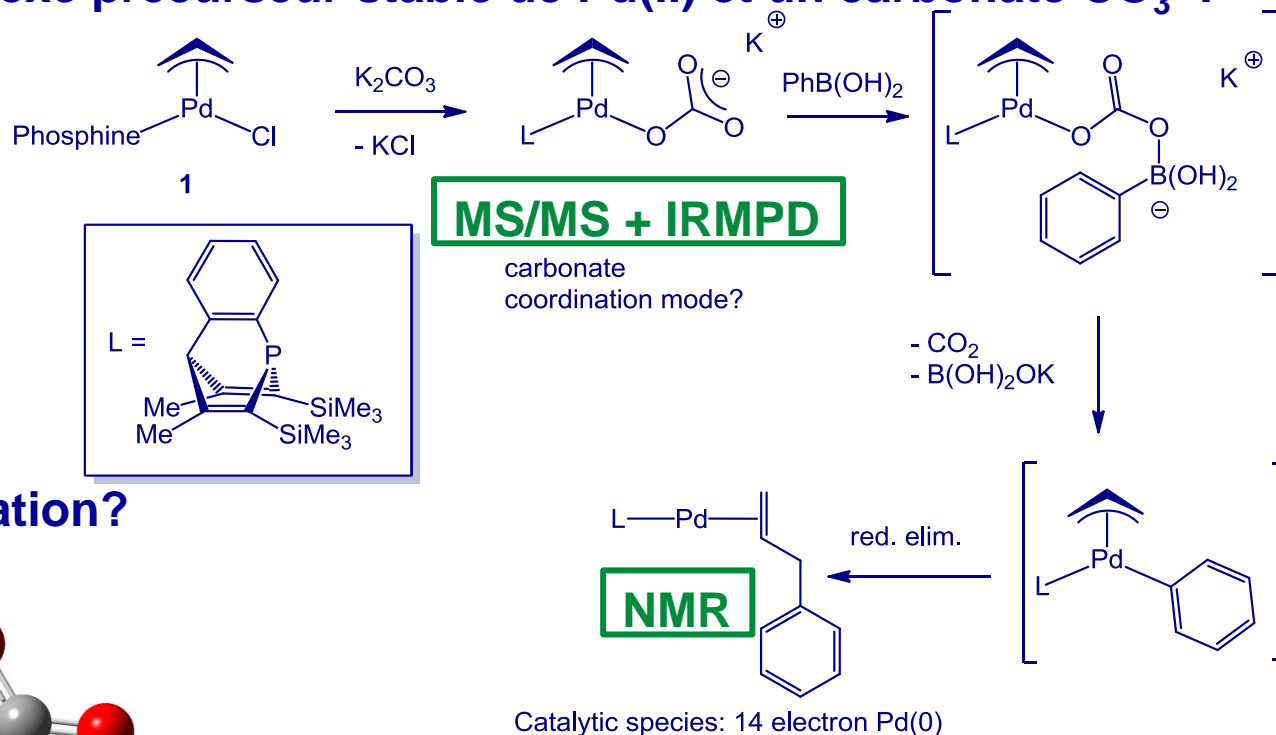
- **Un point importante:**
Comment générer le complexe L-Pd(0)-L à 14 e⁻ dans des conditions douces?



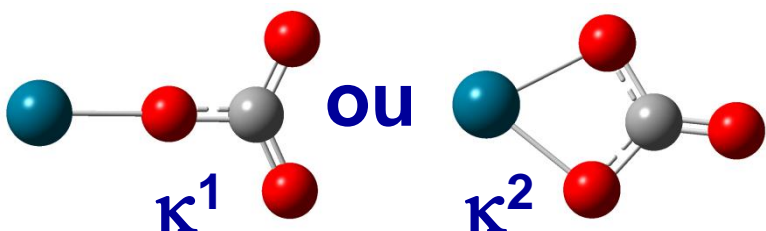
Réaction de couplage croisé catalysée au Pd: Rôle du carbonate CO_3^{2-} ?



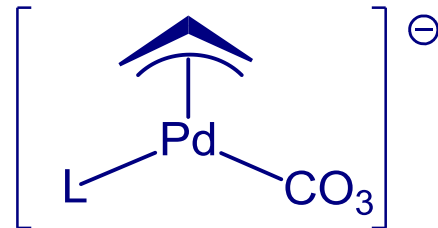
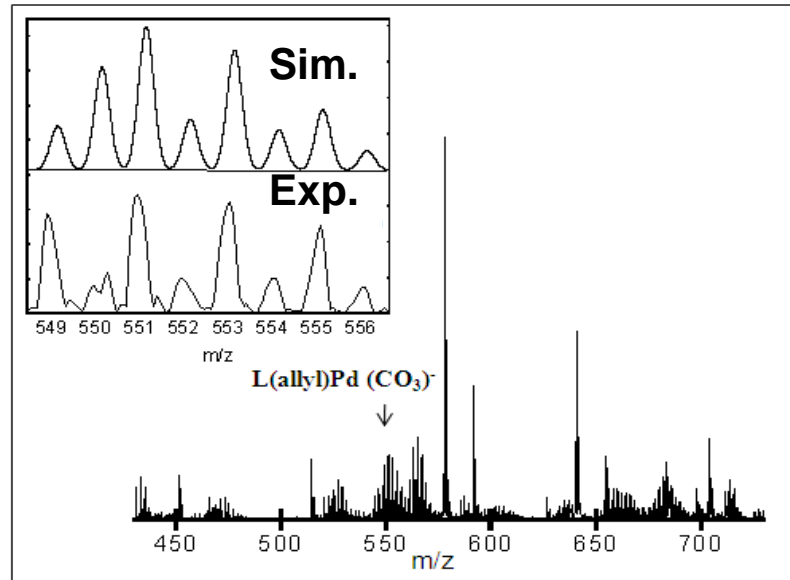
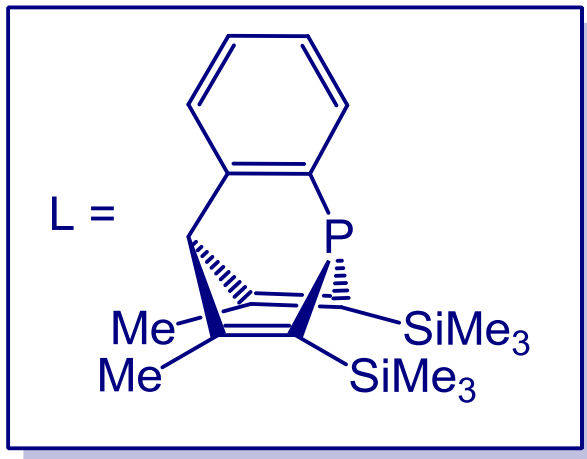
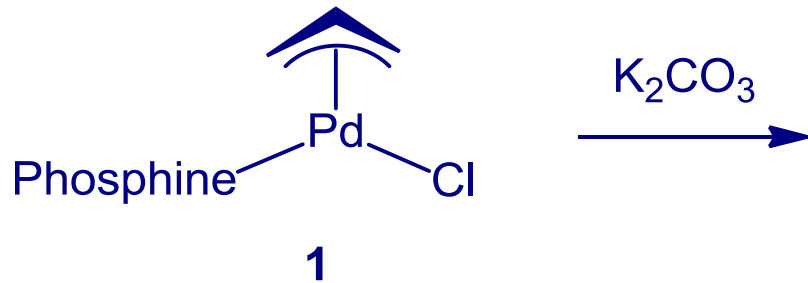
- Mise en évidence récente que cette réaction peut être effectuée à température ambiante avec un complexe précurseur stable de Pd(II) et un carbonate CO_3^{2-} .



- Rôle du CO_3^{2-} ?
- Coordination à Pd?
- Si oui, mode de coordination?



Spectrométrie de masse: Formation de Pd-CO_3^{2-} mise en évidence?



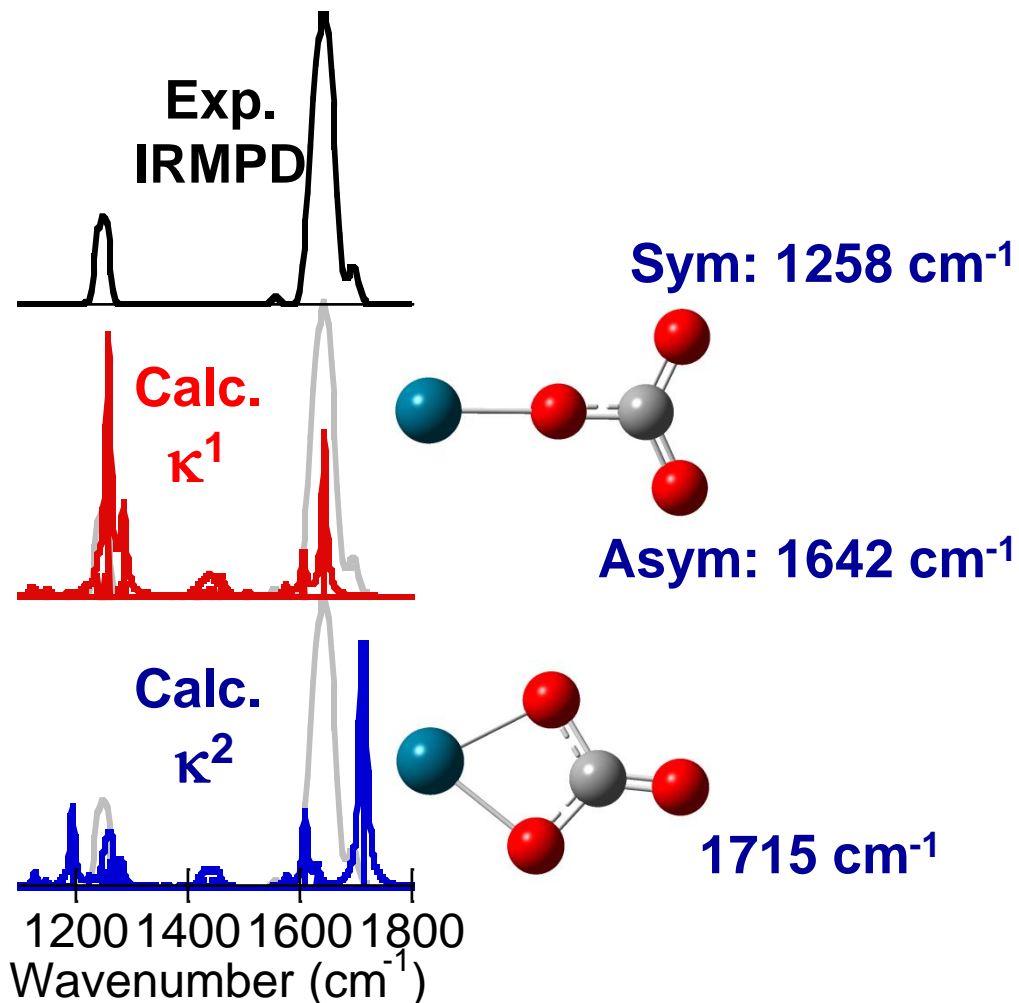
Coordination mode of CO_3^{2-} to Pd?

Spectre IRMPD vs Spectres d'absorption IR calculés

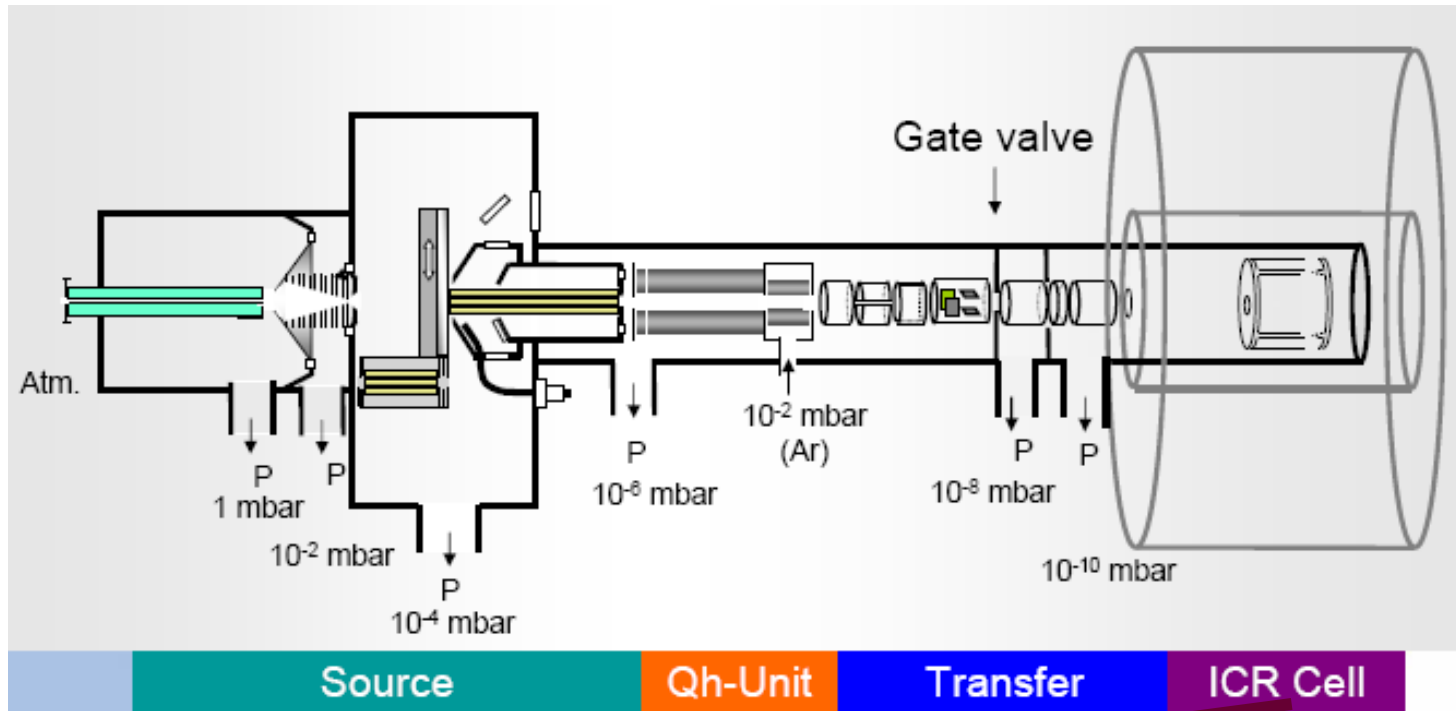
Dans nos conditions expérimentales, on observe toujours une distribution de Boltzmann (~300 K) des isomères

Chimie quantique: indispensable à la modélisation (structure, énergétique, spectres UV, IR, ...)

Quelle méthode (approchée) choisir? L'expérience reste une référence, un guide.



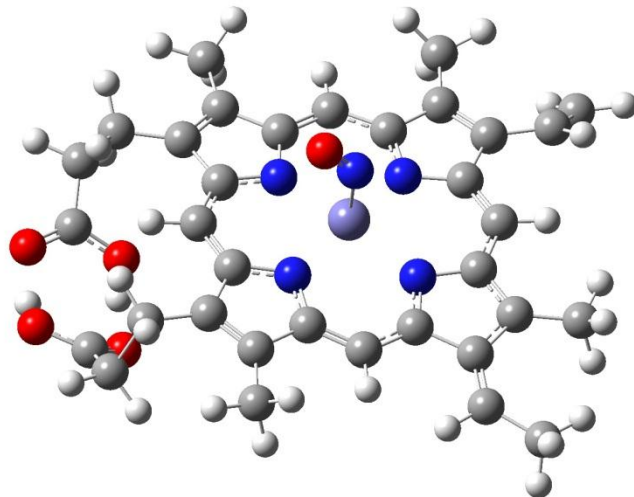
Spectroscopie IRMPD avec un spectromètre haute résolution FTICR « hybride »



Cellule ICR, Piège à ions de Penning, plusieurs modes d'activation:

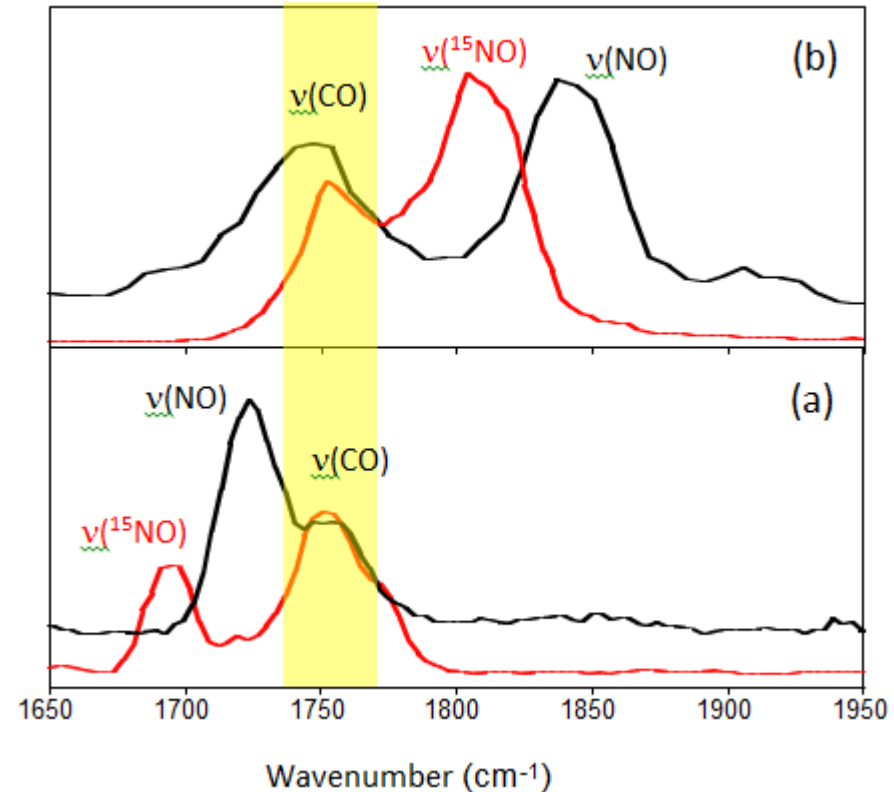
- collisions avec un gaz (SORI-CAD),
- excitation par Infrarouge (IRMPD à longueur d'onde variable),
- excitation par capture électronique (ECD).

Vibration NO: signature de l'interaction Métal-NO

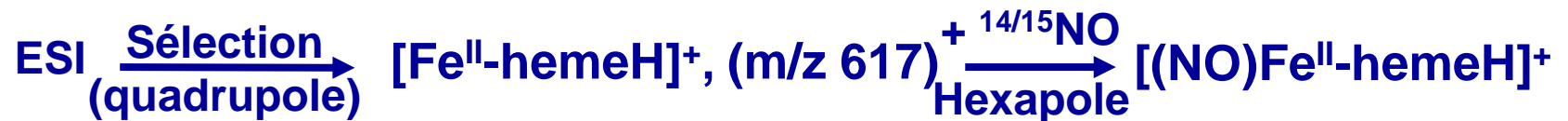


heme = undecapeptide microperoxidase (MP11).

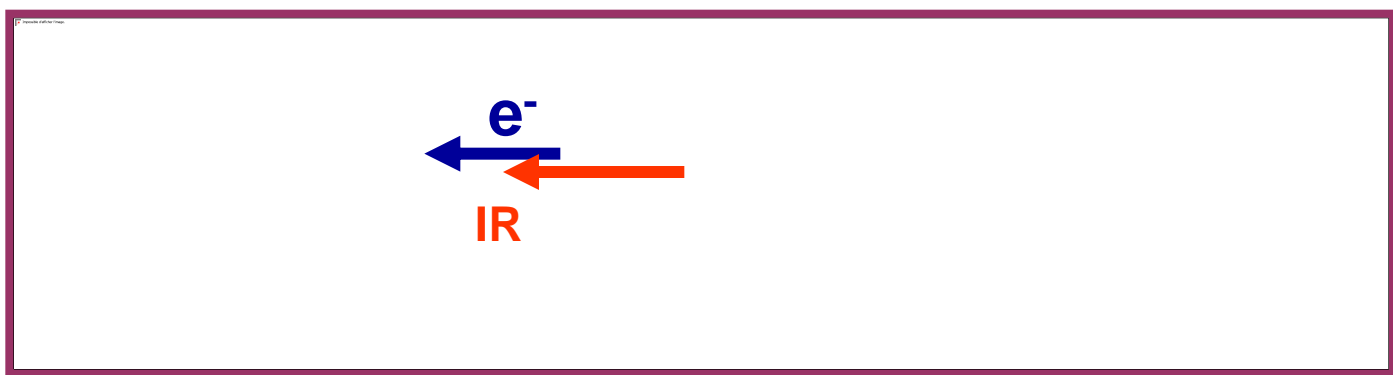
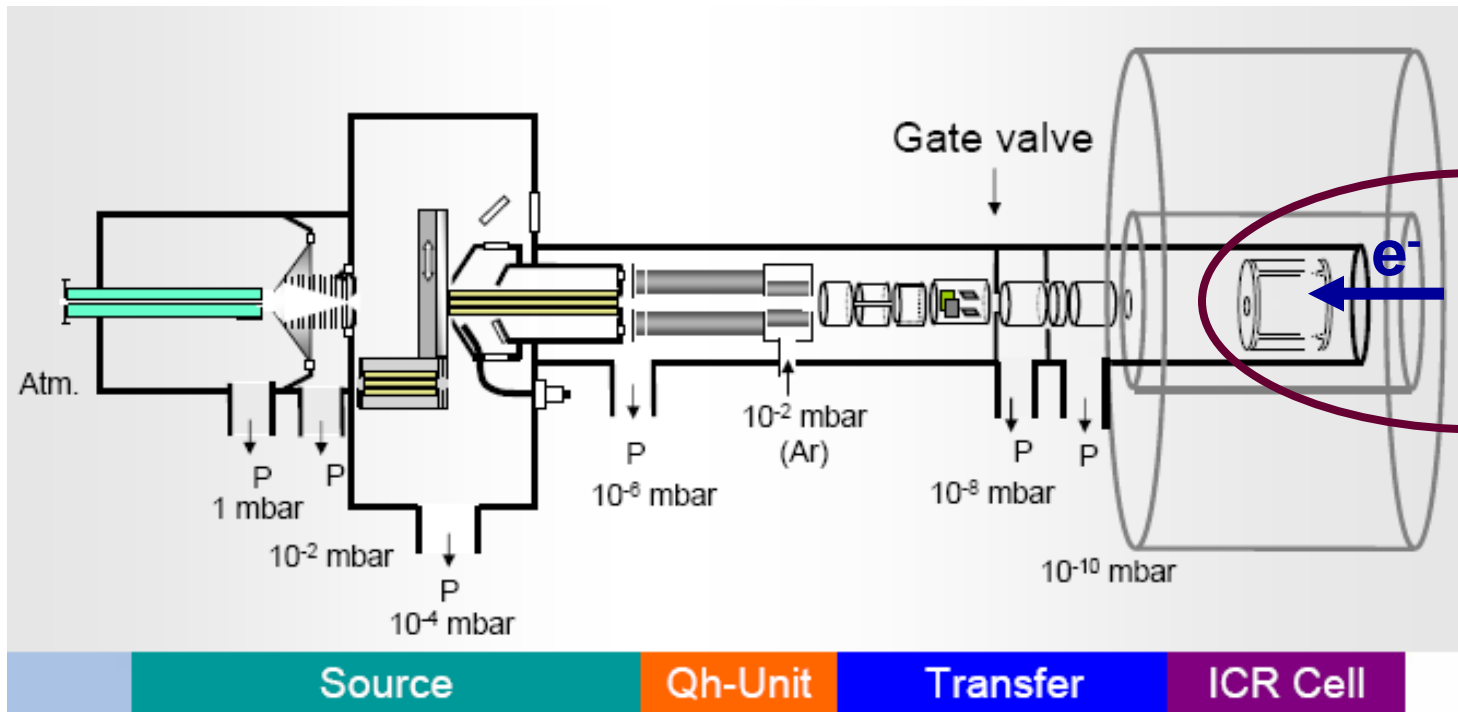
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-heme}(\text{NO})]^+; : 1842 \text{ cm}^{-1}$



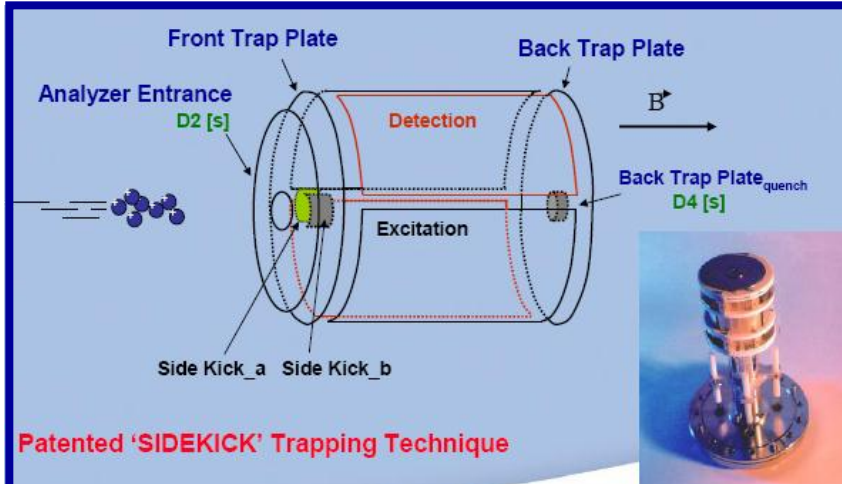
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-hemeH}(\text{NO})]^+; : 1720 \text{ cm}^{-1}$



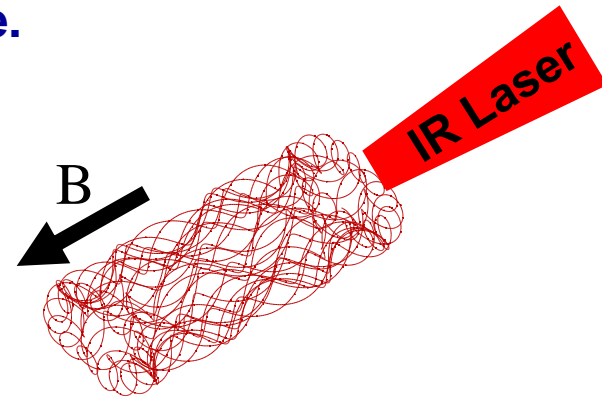
Deux modes d'activation spécifiques (e^- + IR): contrainte pour la focalisation laser



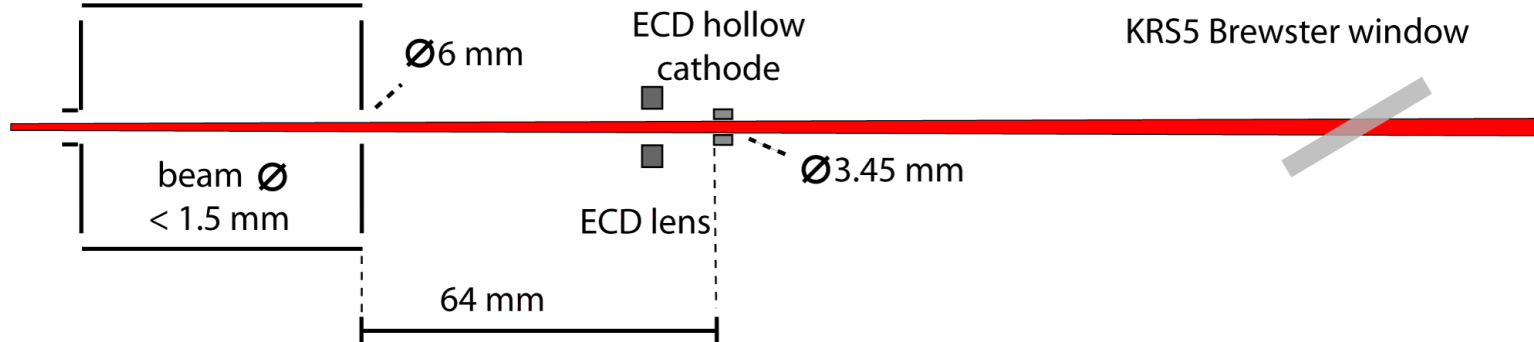
Recouvrement faisceau IR / ions



Trajectoire des ions dans la cellule ICR est complexe.



excitation/detection plate



Faisceau IR focalisé avec un miroir sphérique, focale 2m.

\varnothing 1.37, 1.09, 0.86 et 0.66 mm à 1130, 1360, 1598, and 1832 cm^{-1} , respectivement.

J.M. Bakker et al. J.Phys.Chem. A 2008

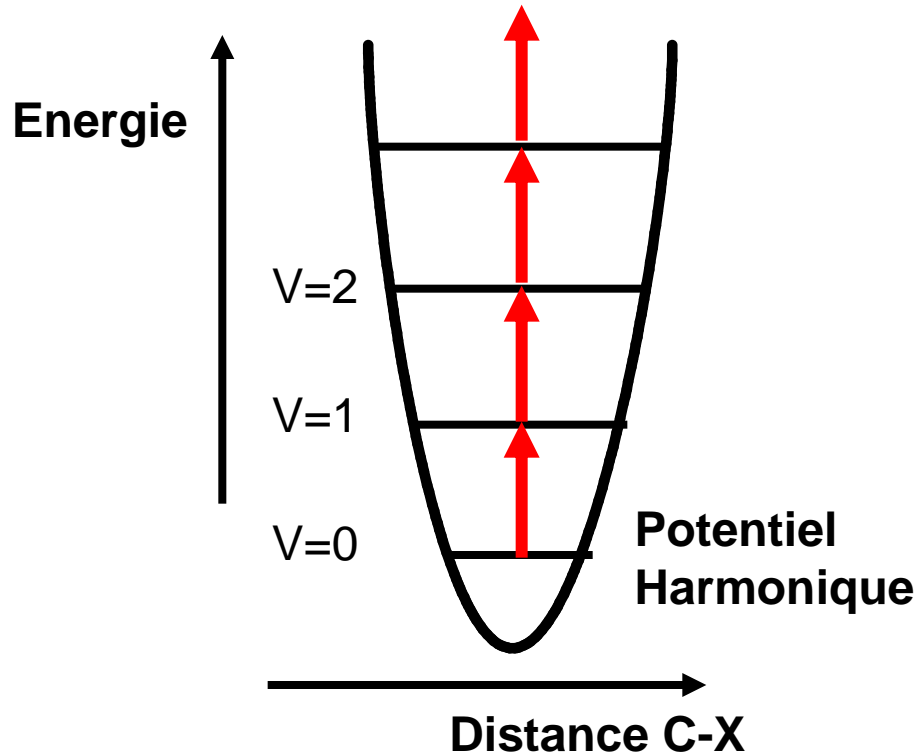
MÉCANISME D'ACTIVATION SPÉCIFIQUE PAR ABSORPTION RÉSONANTE INFRAROUGE

Mécanisme d'absorption des multiples photons IR?

C'est un phénomène dit « incohérent ».

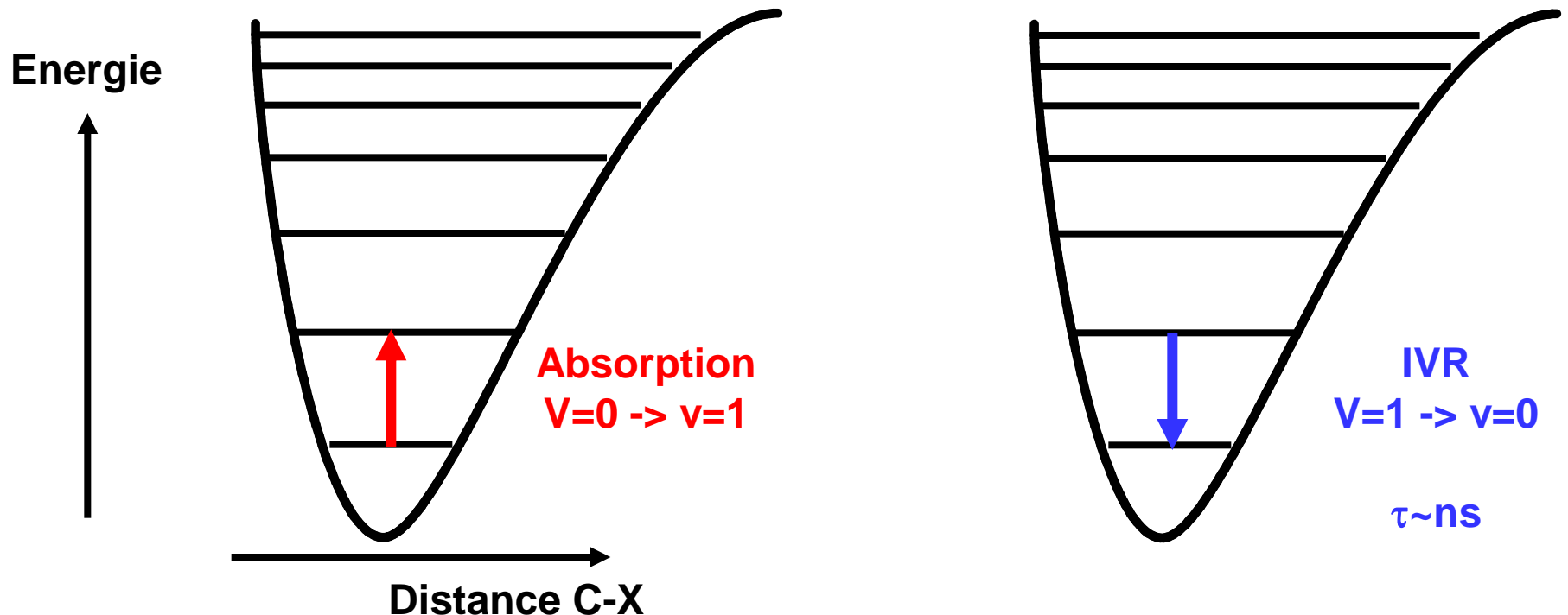
« This method (IRMPD) employs an intense infrared laser to resonantly pump vibrational energy into the molecule in a **noncoherent** fashion, until it has sufficient energy to dissociate. »

R. C. Dunbar, D. T. Moore, et J. Oomens, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8316-8326



Comment continuer le processus d'absorption?

- En redistribuant l'énergie absorbée dans le mode vibrationnel sonde vers les autres modes de vibration:
- Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR)

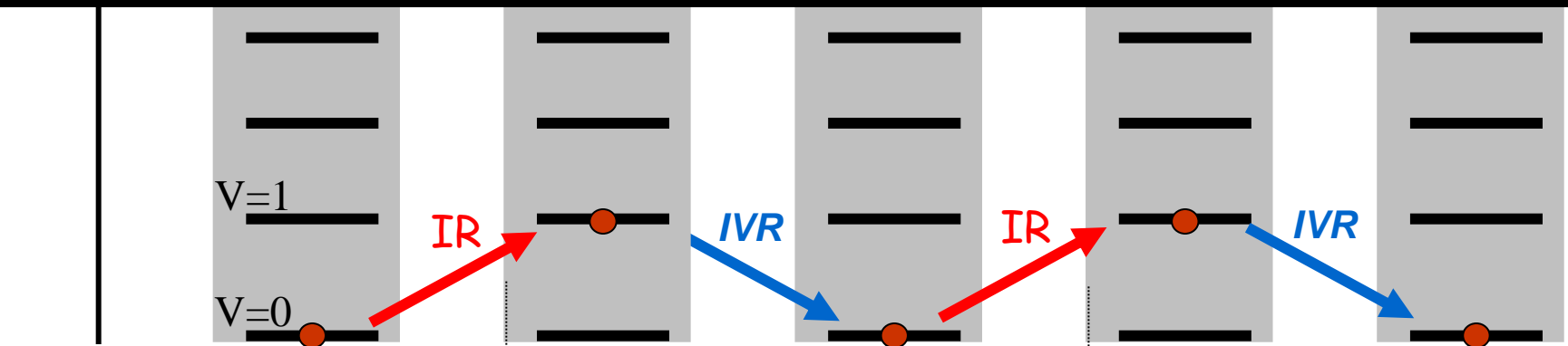


Mécanisme IRMPD: une image (trop) simple.

Energie du mode sondé



Comme en CID dans des conditions de basse énergie, on a un chauffage lent de ions, et l'énergie se redistribue dans l'ion entre deux collisions (photons absorbés en IRMPD)



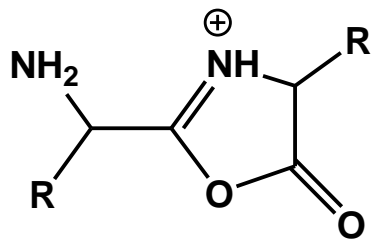
Energie interne de l'ion



Voir G. von Helden, Optics Express 4, 46 (1999)

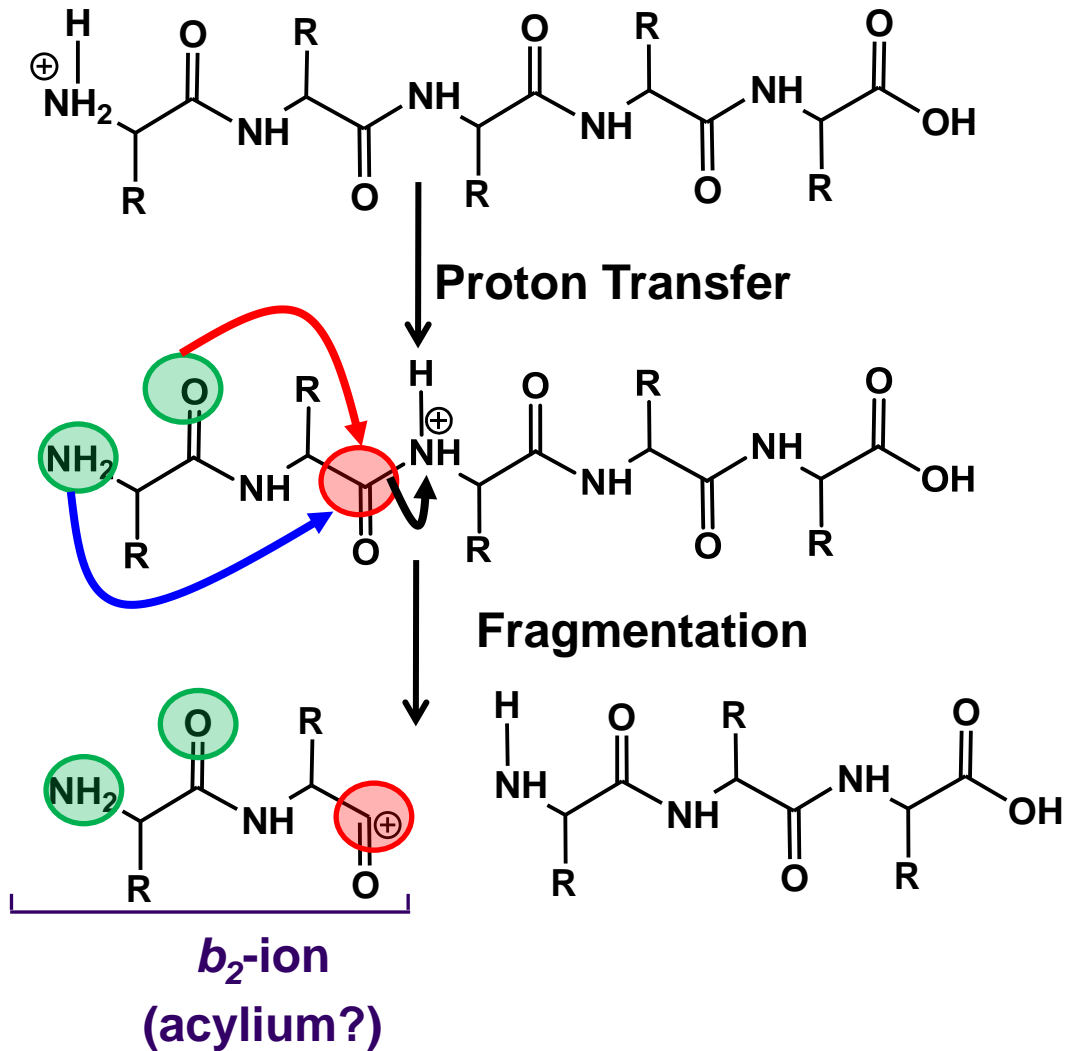
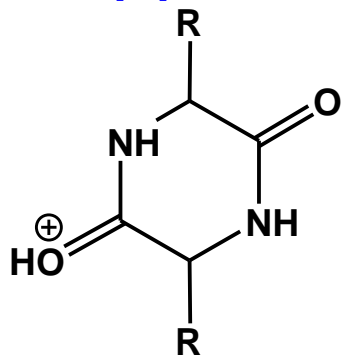
PERFORMANCES, RESOLUTION

Formation et réarrangement des ions a_n et b_n : structure et énergétique



Protonated oxazolone

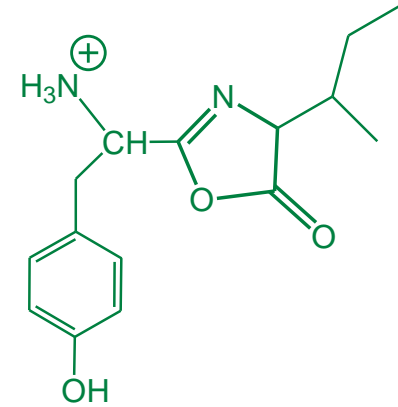
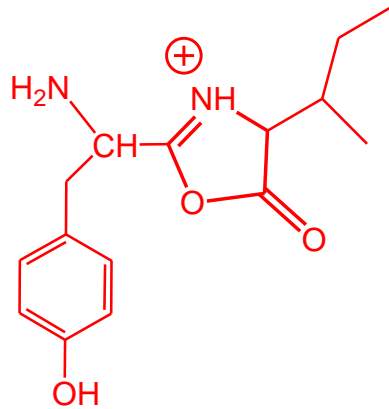
Protonated diketopiperazines



or

Spectroscopie d'ions b_2 de peptides tryptiques protonnés

YI - GSR
 b_2

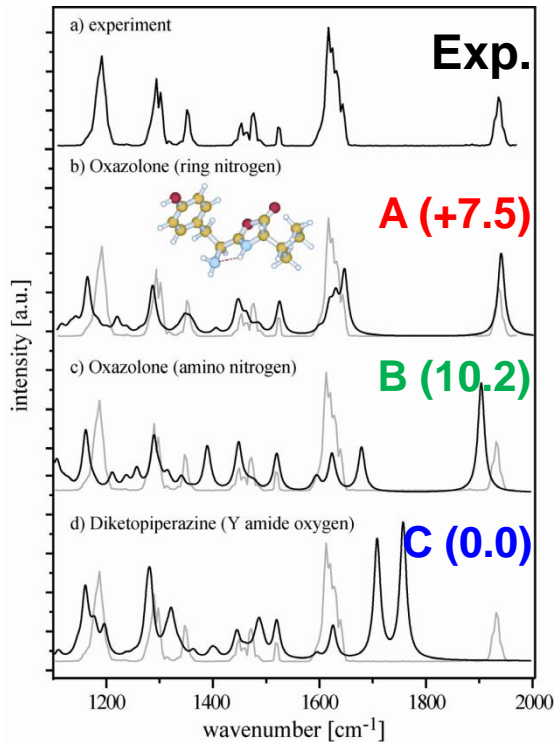
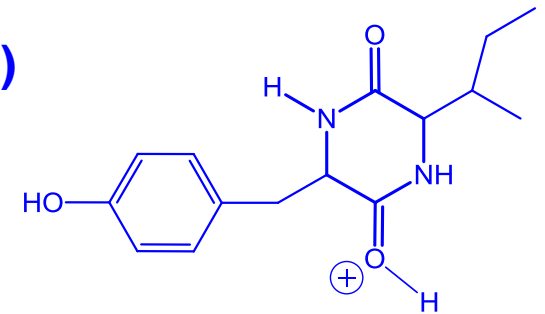


A: N-ring protonated oxazolone

B: N-ter protonated oxazolone

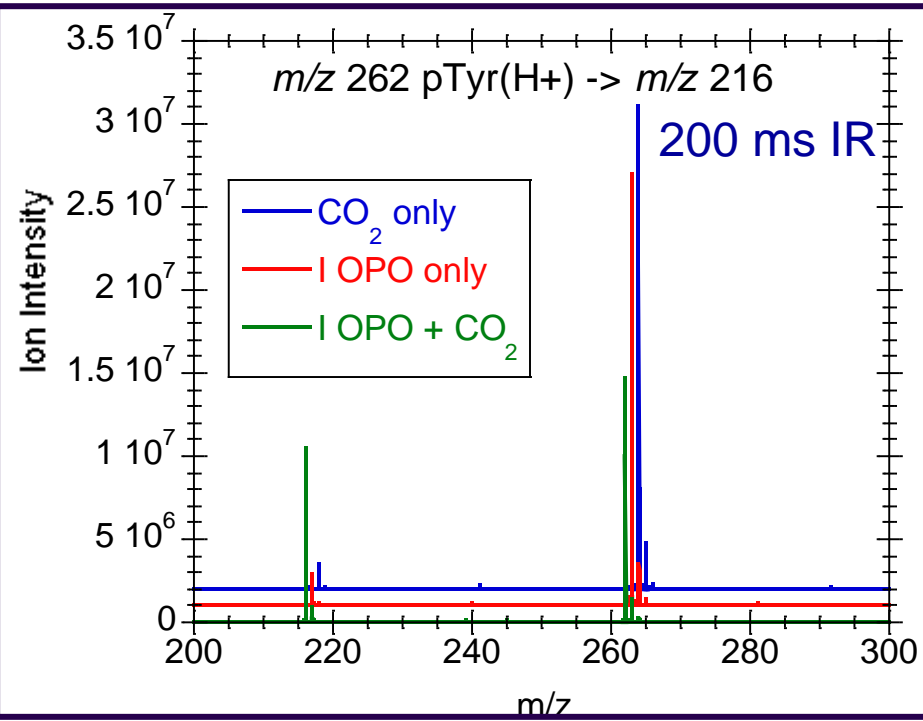
C: Diketopiperazine (Most stable)

Two strong features predicted (CO and CN stretches) at 1700-1850 cm^{-1} : no signal observed.



b_2 is oxazolone; same conclusion for other doubly charged tryptic peptides: YGGFLR, and YIYGSK

Amplification de la fragmentation IRMPD avec un laser auxiliaire à CO₂ :

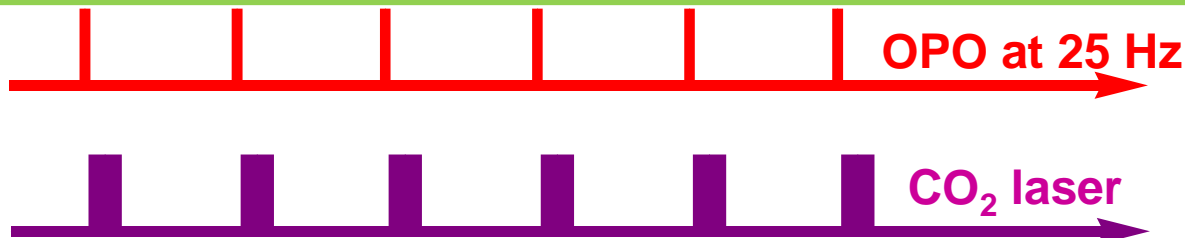


Phosphotyrosine [pTyr+H]⁺

OPO, en résonance avec bande O-H,
trop peu intense pour induire la
fragmentation

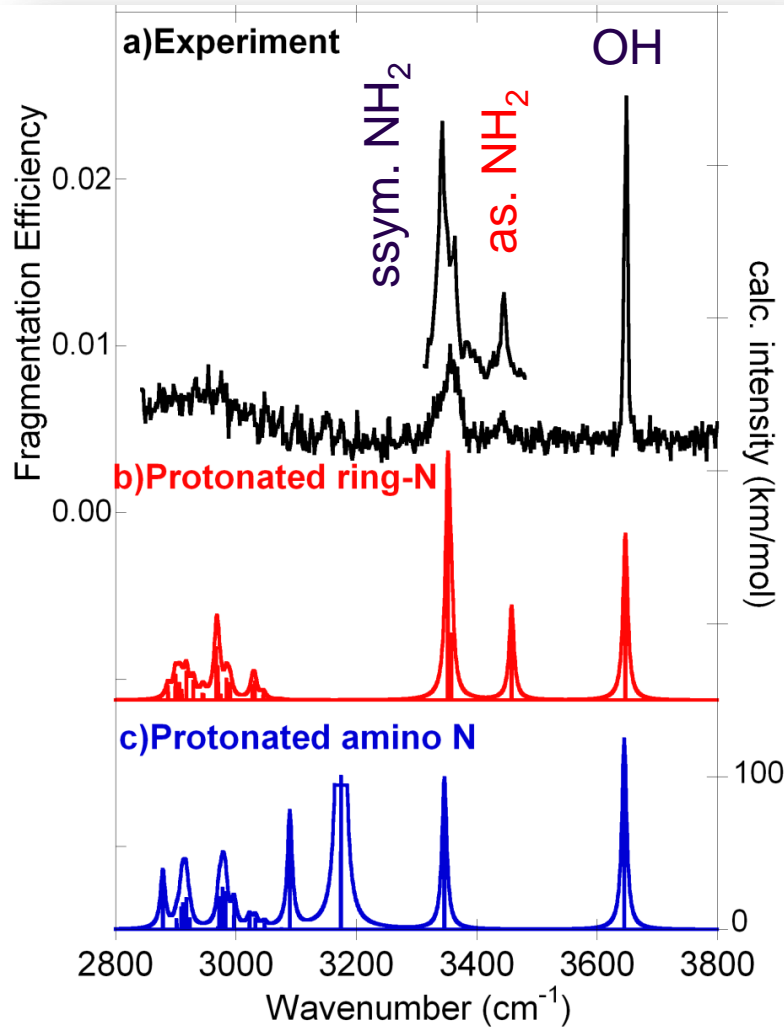
Amplification avec OPO+CO₂

Le temps d'irradiation du CO₂ est ajusté pour être au seuil de fragmentation. Si absorption de quelques photons OPO => fragmentation.
Le laser à CO₂ est synchronisé avec l'OPO (délai ~ μs)



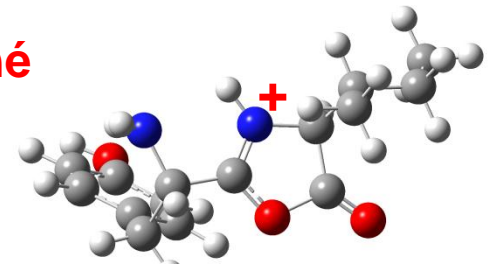
Caractérisation d'un site de protonation: laser auxiliaire à CO₂ indispensable

Fragment b_2 of doubly
protonated YIGSR

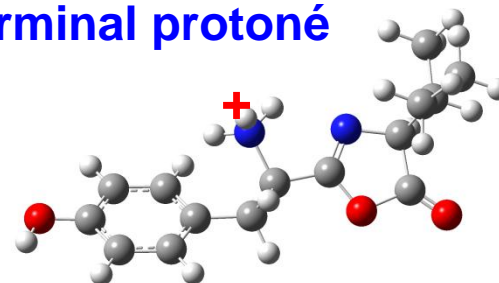


Avec la combinaison OPO+CO₂, la sensibilité est suffisante pour révéler la signature IR du site de protonation du cycle:
Bande à 3445 cm⁻¹
Elongation asymétrique N-H du NH₂ (as. st. NH₂).

N du cycle protoné



N terminal protoné



IRMPD avec un laser à CO₂

Laser à CO₂: longueur d'onde fixe 10.6μm (943 cm⁻¹). Ceci correspond une bande d'absorption du phosphate.

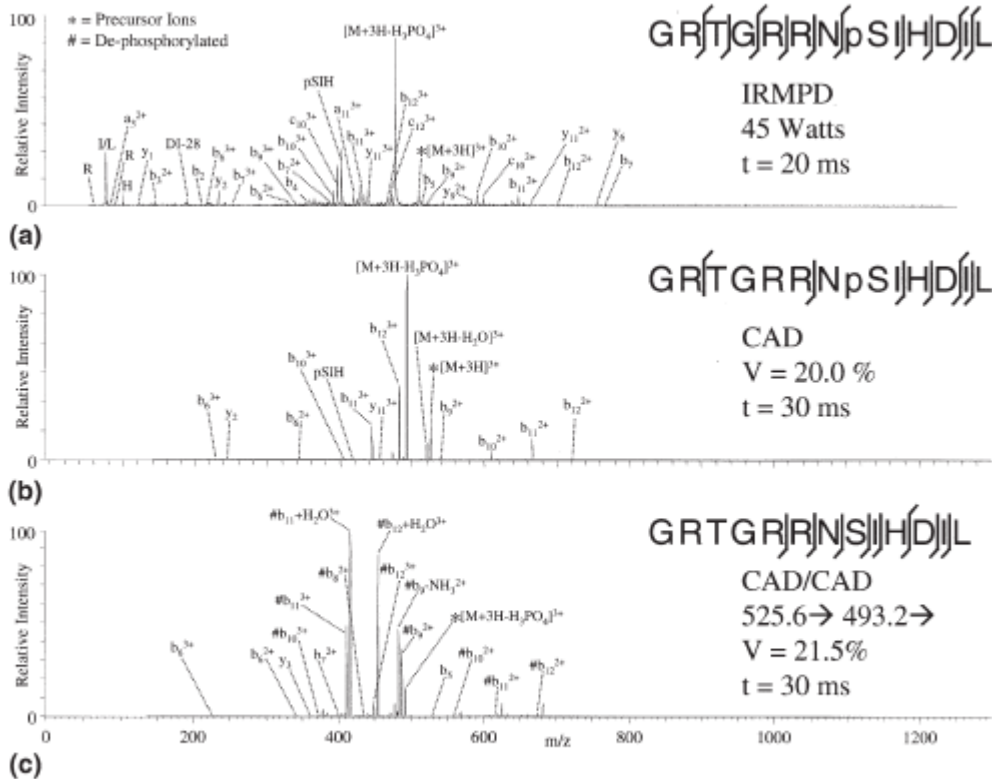
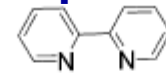


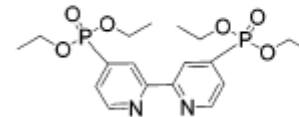
Figure 7. (a) IRMPD, (b) CAD MS², and (c) CAD MS³ mass spectra of triply protonated GRT-GRRNpSIHDIL.

Exploitation: Amplification du signal de la fragmentation d'un analyte (flavonoïde) en formant un complexe Cu²⁺(flavonoïde)(chromophore à CO₂)

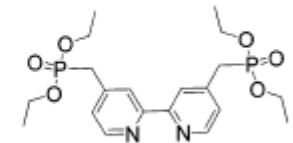
chromophores à CO₂



2,2'-bipyridine (156 Da)



4,4'-(diethylphosphonate)-2,2'-bipyridine
IRAL-1 (428 Da)



4,4'-bis(diethylmethylphosphonate)-2,2'-bipyridine
IRAL-2 (456 Da)

Leurs spectres d'absorption IR

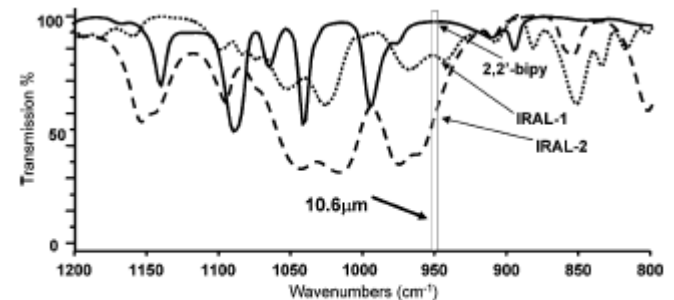
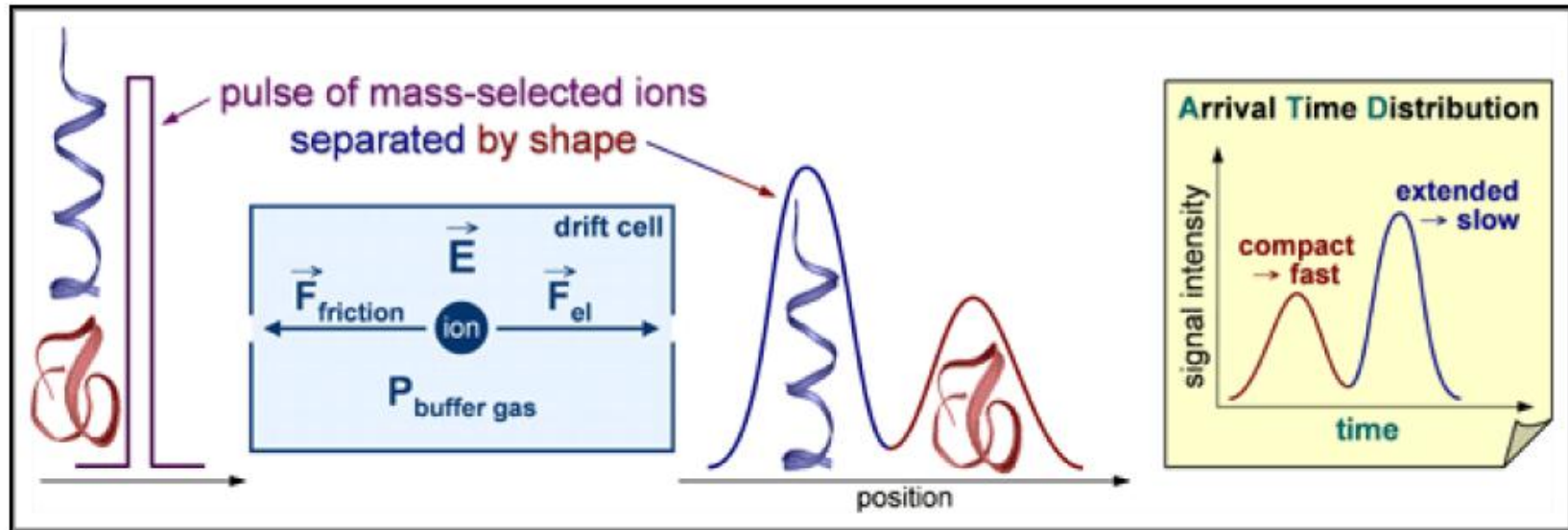


Figure 6. FTIR ATR spectra of the ligands used in the study, showing the enhanced absorption of the IR-active ligands, IRAL-1 and IRAL-2, at 10.6 μm as compared to 2,2'-bipyridine.

INTÉGRATION DE LA MOBILITÉ IONIQUE ET DE L'ACTIVATION IR À LA MS/MS

Intégration de la mobilité ionique (IMS) et de l'activation IR à la MS/MS

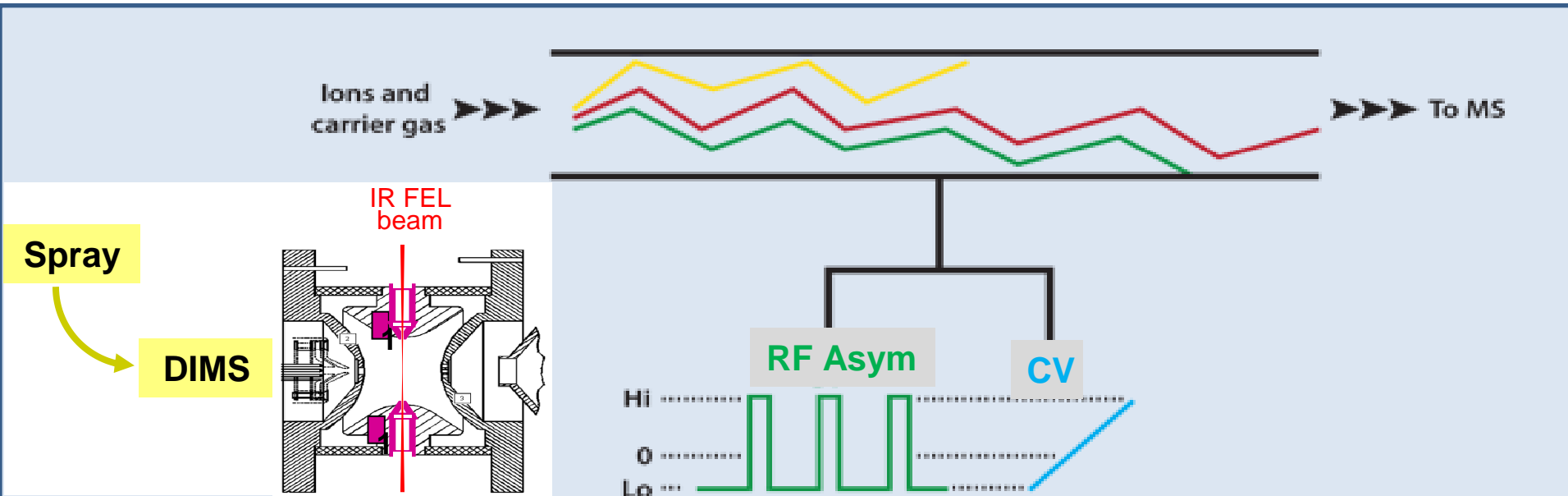
Mobilité Ionique (Ion Mobility Spectrometry (IMS)): séparation des ions en fonction de leur rapport (« forme 3D »/Charge)



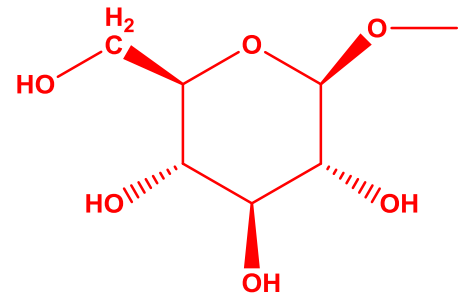
- Peut-on aller plus loin?
 - MS/MS sur les ions sélectionnés en IMS?
 - IMS-Activation-IMS: analyse par IMS des fragments d'ions sélectionnés en IMS
- Intérêt de l'intégration de l'IMS et de l'IR?
 - Augmenter le pouvoir de résolution: activation spécifique d'ions sélectionnés en IMS
 - IMS et IR: deux dimensions d'analyse structurale

Vers la spectroscopie d'isomères sélectionnés par IMS

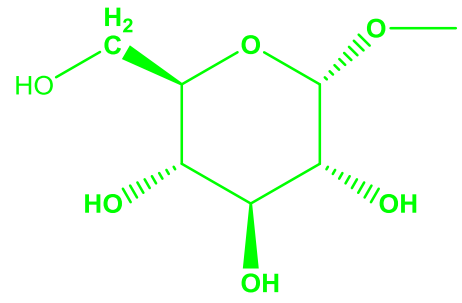
- Couplages IMS et Lasers:
 - Première: Dugourd, Jarrold and coworkers, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7865.
 - IMS+UV: Reilly, Clemmer and coworkers, *JASMS* **2011**, 22, 1477
 - IMS+UV/IR: Rizzo and coworkers, *Faraday Discuss.* **2011**, 150, 243
 - IMS+UV: Bieske and coworkers, *PCCP* **2013**, 15, 9540
- Sur notre QIT (Bruker Esquire)
 - Differential Ion Mobility Spectrometry (DIMS)
 - Développé par Gary L. Glish (Chapel Hill, NC, USA) en collaboration avec Bruker



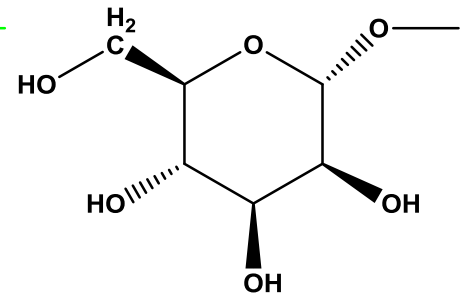
Mise en œuvre: séparation de monosaccharides (ionisés avec Li⁺, Na⁺, K⁺)



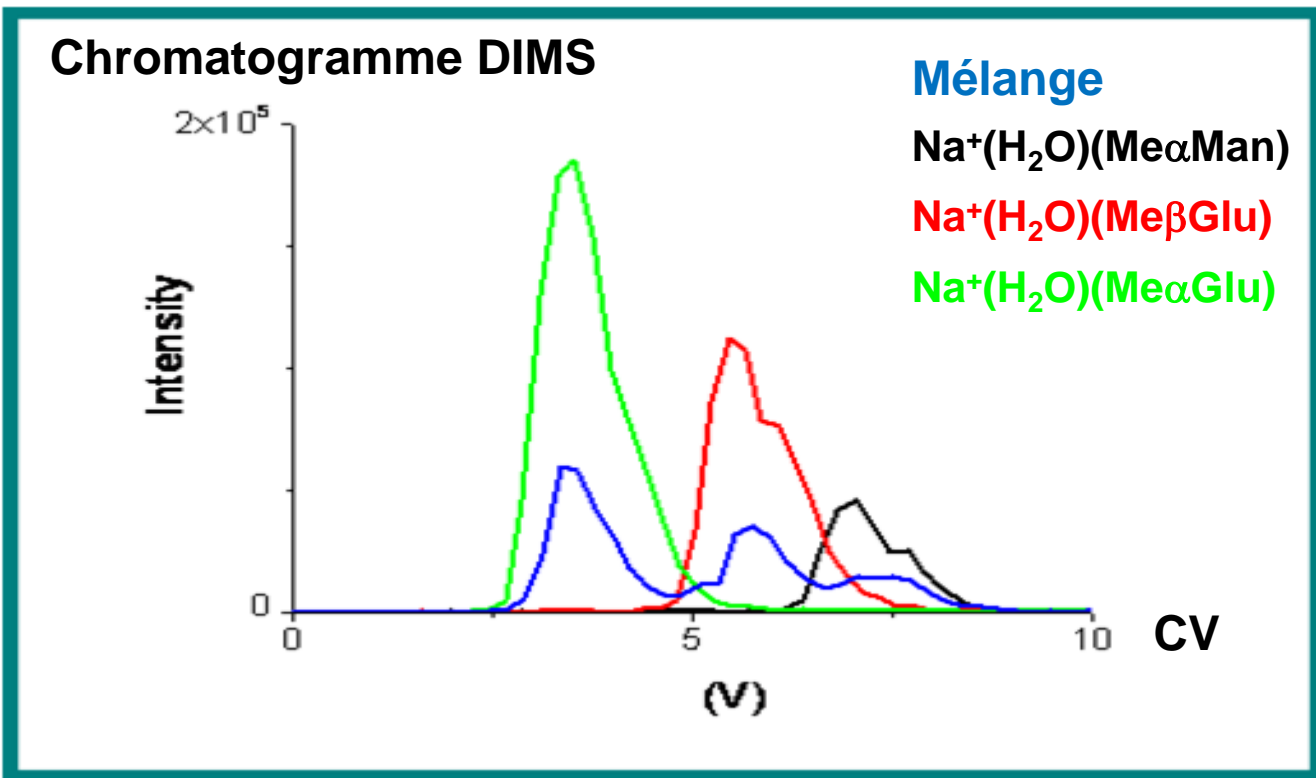
β-glucose



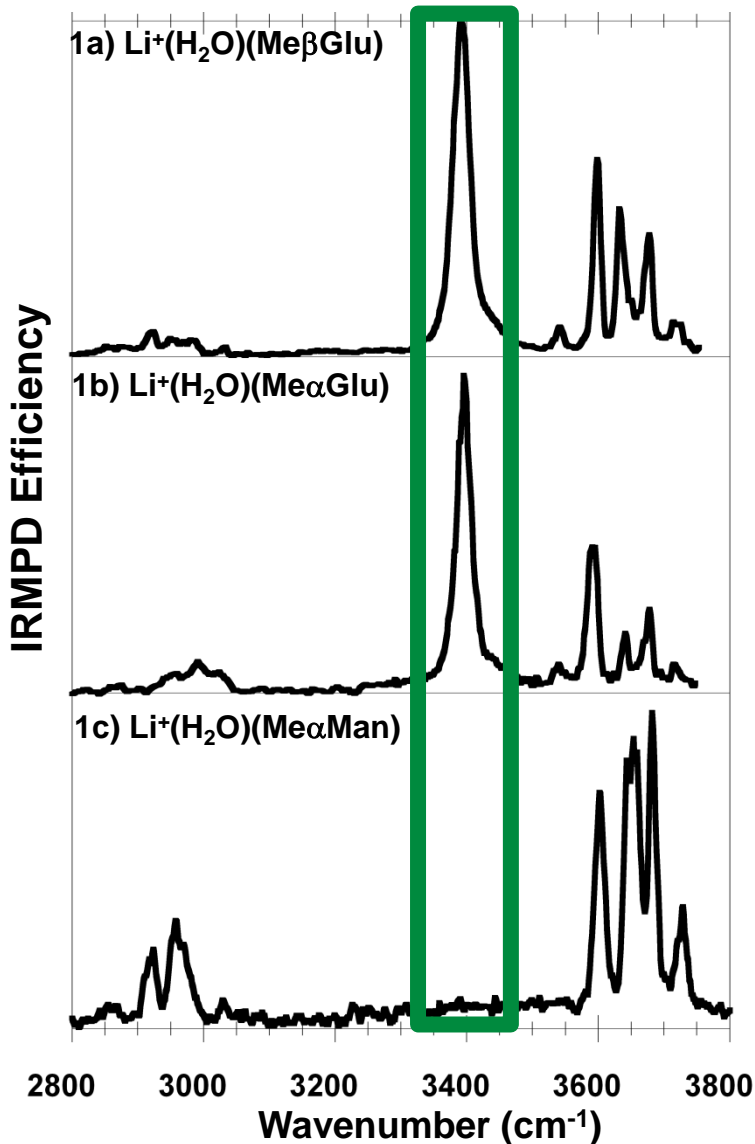
α-glucose



α-mannose



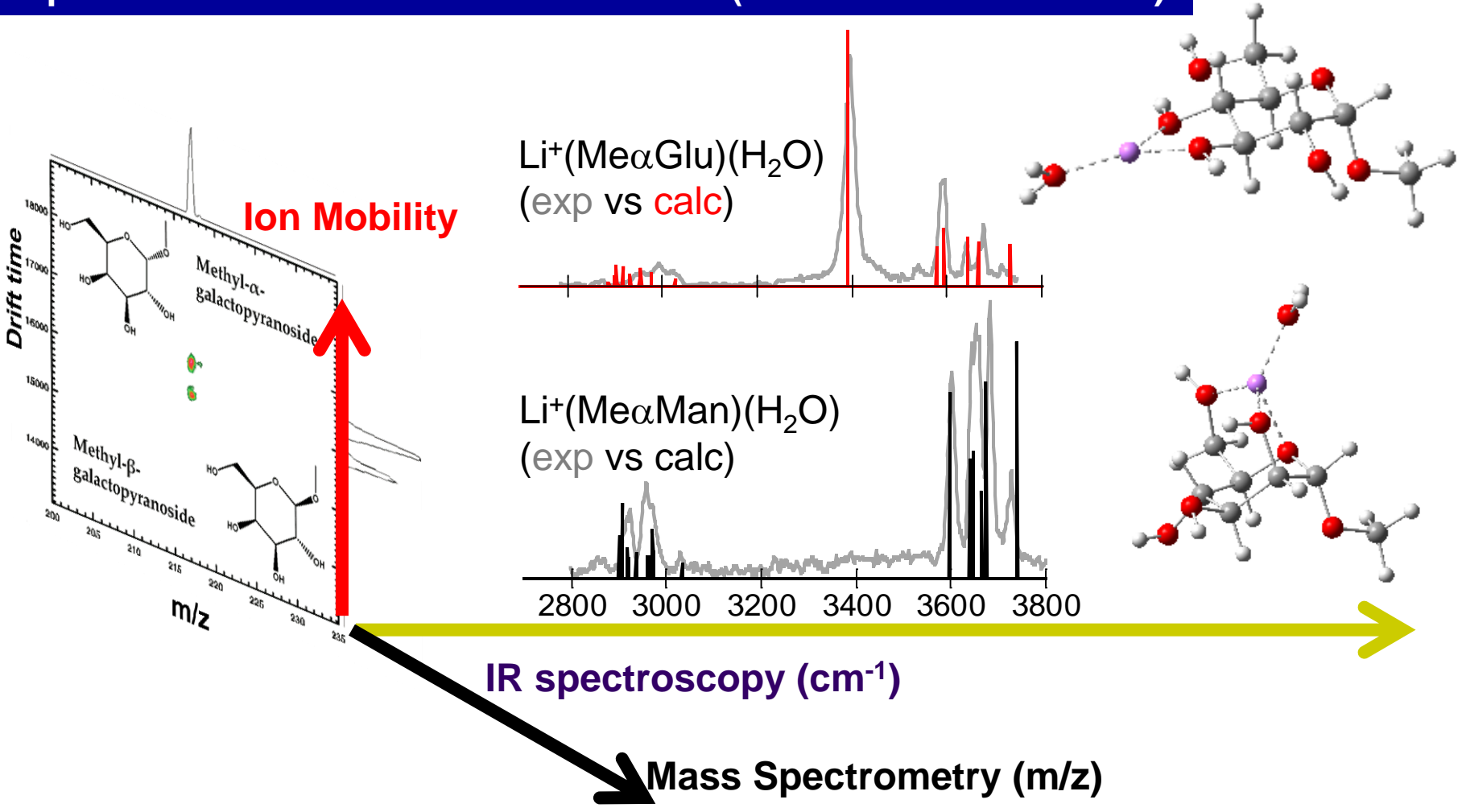
Sélection DIMS puis spectroscopie Infrarouge



- Spectres Infrarouges de référence (ESI)
 - $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}\beta\text{Glu})$,
 - $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}\alpha\text{Glu})$,
 - $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}\alpha\text{Man})$.
- Quelles bandes dans cette gamme?
 - 6 bandes d'élongations OH (sucre et H_2O).
 - Multiples bandes (faibles) CH (3000 cm^{-1})
- **Sensibilité suffisante? Bon rapport S/N avec DIMS-MS/MS-IRMPD**
- **Bande à $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (α/β -glucose)**
 - Signature (\Rightarrow activation IR spécifique)?
 - Signature de quoi?
- **Modélisation:**
 - Structure et Spectre IR des isomères.

DIMS et IRMPD: deux dimensions ajoutées à la spectrométrie de masse

Aspect Fondamental: Structure de l'ion (informations IMS<->IR)



Aspect Analytique: Activation spécifique IR => Augmenter le pouvoir résolutif

Collaborateurs / Utilisateurs

Allemagne

- O. Dopfer (Berlin)
- G. Niedner-Schatteburg (Kaiserslautern)
- O. Hampe (Karlsruhe)

Italie

- P. Tosi (Trento)
- S. Fornarini, M.E. Crestoni (Rome)
- S. Piccirillo, A. Giardini (Rome)
- A. Filippi, M. Speranza (Rome)

République Tchèque

- D. Schröder (Prague)
- J. Roithova (Prague)
- J. Zabka (Prague)

Belgique

- V. Gabelica, F. Rosu, E. DePauw (Liège)

Suède

- R.A. Zubarev (Uppsala)

Pologne

- T. Pedzinski (Poznan)

Portugal

- T. Correia (Lisbonne)

Royaume Uni

- Z. Takats (Londres)
- B. Paizs (Bangor)

Turkey

- A. E. Atik, T. Yalcin (Urla, Izmir)

Canada

- P.M. Mayer (Ottawa)
- T.B. McMahon (Waterloo)
- T.D. Fridgen (NewFoundlands)

U.S.A

- P.B. Armentrout (Salt Lake City)
- V.H. Wysocki (Tucson)
- R. Metz (Amherst)

Brésil

- J.M. Riveros (Sao Paulo)

Argentine

- G. Pino (Cordoba)
- G.M. Cabrera (Buenos Aires)

Australie

- R. O'Hair (Melbourne)

France

- G. Frison, G. Ohanessian, J. Chamot-Rooke (Palaiseau)
- G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann (Villetaneuse)
- J.-Y. Salpin (Evry)
- C. Joblin, A. Simon (Toulouse)
- I. Compagnon, P. Dugourd (Lyon)
- A. Giuliani (Gif-sur-Yvette)
- R. Thissen (Grenoble)
- E. Renault, J.-Y. Le Questel (Nantes)
- C. Policar, E. Anxolabéhère (Paris)
- M.C. Schermann (Orsay)
- A. Zehnacker (Orsay)

Remerciements

Orsay:

Jean-Michel Ortega

Debora Scuderi

Imen Defferard (Technicienne)

Vincent Steinmetz (Ingénieur)

Oscar Hernandez (Doctorant)

Frédéric da Costa (Mécanique)

Raymond Herren (Electronique)

Bernard Rieul (Pilotage)

Financial Support:

European Commission, 6th framework program

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Université Paris Sud (UPSud)

Agence Nationale pour la Recherche (ANR)

Former group members:

Sylvere Durand

Joost M. Bakker

Undine Erlekam

Rajeev K. Sinha

Maximiliano Rossa

Heidelberg

Béla Paizs

Ben Bythell (Post-Doc)

Chapel Hill, NC, USA

Gary L. Glish

Samantha Isenberg (Doctorant)

