14ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones

Paris, 30 juin – 4 juillet 2014

Amphi Friedel, Chimie ParisTech

Chimie Paris ParisTech L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE PARIS

UPMC SORBONNE UNIVERSITÉS

UNIVERSITÉ PARIS-EST Marne-la-Vallée

UNIVERSITÉ PARIS SUD

université PARIS DIDEROT PARIS 7

Bienvenue à Paris pour le 14e des Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones !

Les Rencontres des Chimistes Théoriciens, bisannuelles, sont devenues un point incontournable de notre communauté, donnant pendant une semaine l'occasion de discussions, d'échanges, de présentations,de prise de contacts officiels et informels. Nous, le comité d'organisation constitué de membres d'institutions différentes, sommes très heureux de pouvoir vous accueillir cette année à Paris, au cœur même de la ville. Nous exprimons nos remerciements de tout cœur aux nombreuses bonnes volontés, aides et collaborations sans lesquels la composition du programme n'aurait pas été possible. Cette année une séance est explicitement dédiée à Gaston Berthier, collègue distingué, ayant œuvré toute sa vie pour notre discipline, et dont l'esprit restera par ses écrits et son souvenir

En vous souhaitant une agréable semaine,

Le comité d'organisation

Carlo Adamo, Isabelle Demachy, Julia Garcia Contreras,
Céline Léonard, Alexis Markovits, François Maurel,
Aurélie Perrier–Pineau, Peter Reinhardt

Table Ronde

L'importance de la Chimie Théorique vient d'être reconnue à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de Chimie 2013.

Afin de souligner l'importance de la chimie théorique en Europe et dans le programme européen Horizon 2020 et de tisser des liens avec les réseaux de chimie théorique en Europe, une table ronde réunissant des représentants des sociétés homologues européennes est organisée le mardi après-midi.

Les contributeurs suivants seront accueillis :

Claude Pouchan
Odile Eisenstein
Vincenzo Barone
Manuel Yáñez

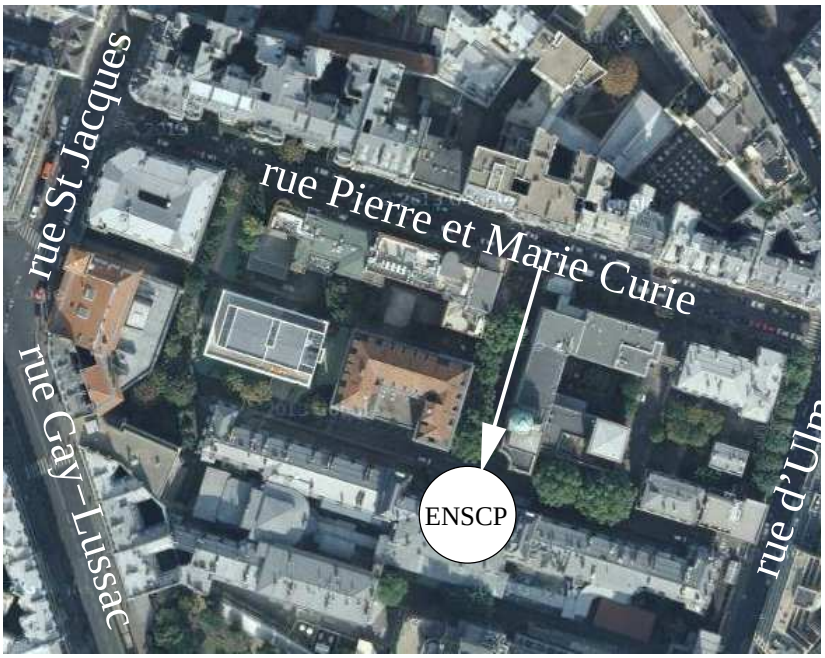
Séance Gaston Berthier

Cette séance du jeudi après-midi comprendra une conférence commémorative , la remise du prix Gaston Berthier avec contribution orale du lauréat, puis la remise des diplômes de l'enseignement du "Label de Chimie Théorique" du RFCT.

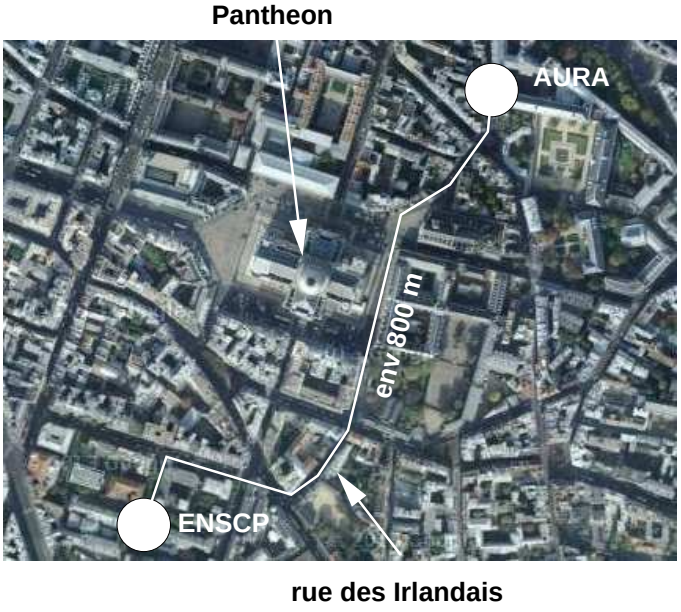
Conférence d'Yves Ellinger (LCT, UPMC) :
Gaston Berthier tel que vous ne l'avez pas connu

Contribution du lauréat du prix Gaston Berthier :
Florent Di Méo (thèse à Limoges 2012)

PLAN ENSCP



PLAN ENSCP — Ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche
Restaurant administratif – entrée 25 rue de la Montagne Ste Geneviève, 75005 Paris



Points de rendez-vous pour les sorties, mercredi 2 juillet

- **Randonnée dans la forêt de Fontainebleau**
  Rendez-vous : avec Isabelle Demachy directement de l'ENSCP à 12 h 15 où l'on vous remettra votre panier repas.
  Détails sortie : le train pour Fontainebleau partira à 13 h 14 de la Gare de Lyon (direction Laroche-Migennes, arrivée prévue à 13 h 52)

- **Visite des Carrières de l'hôpital Cochin**
  Rendez-vous : groupe 1,avec Peter Reinhardt à l'AURA à 14h, début de la visite à 14h30 groupe 2 devant la cafétéria dans l'Hôpital Cochin (27 rue du faubourg St Jacques), début de la visite 15h30

- **Balade scientifique dans le 5e arrondissement sur la chimie du 19e siècle et la découverte de la radioactivité**
  Rendez-vous : avec François Maurel devant le restaurant AURA à 14h.

- **Visite du laboratoire historique d'E. Frémy au Muséum National d'Histoire Naturelle**
  Rendez-vous : avec Aurélie Perrier à l'AURA à 14h. Détails sortie : point de rencontre à 14h30 à l'Hôtel de Magny, Jardin des Plantes

- **Balade en bateau sur le Canal St Martin de la Bastille au bassin de la Villette**
  Rendz-vous : avec Julia Contreras à l'AURA à 14 h
  Détails sortie : le départ du bateau se fera au Port de l'Arsenal à 14 h 30

Dîner

Dîner de gala Jeudi 3 juillet à 20h30 :
"Au pied de cochon"
6 rue Coquillière - 75001 PARIS (métro/RER Châtelet-Les Halles)

Table des matières

Présentations plénières **7**

Modélisation et simulation avec la méthode Density Functional Tight Binding, Fernand Spiegelman [et al.] 8

Two-dimensional oxides: from microelectronics to nanocatalysis, Gianfranco Pacchioni 9

Propriétés magnétiques et de transferts électroniques dans les matériaux : approche ab initio des interactions électron-électron, Vincent Robert 10

Comment juger les approximations? Pièges des statistiques, Barolomeo Civalleri [et al.] 11

Vers un potentiel quantique de l'eau, Claude Leforestier 12

Towards first principles modeling of realistic systems in heterogeneous catalysis, Francesc Illas 13

Modeling organic functional materials: light-emitting efficiency and carrier transport, Zhigang Shuai 14

Théorie de la fonctionnelle de la densité classique et ses applications à la chimie, Daniel Borgis 15

Contributions orales **17**

Stabilité d'agrégats multichargés: Application aux gouttelettes produites par électronébulisation et à l'étude de la forme de noyaux lourds, David Bonhommeau [et al.] 18

Etude de clusters d'eau par dynamique directe Born-Oppenheimer, Yann Cornaton [et al.] 19

Modélisation des propriétés structurales et spectrales d'une nouvelle classe de protéine fluorescente originale et prometteuse, Adèle Laurent 20

Photostabilité des biomolécules: vers une modélisation des mécanismes de désactivation des états excités de modèles de protéine, Valérie Brenner [et al.] 21

Exploration des sites métalliques d'une métalloprotéine dans l'IR lointain, Dorothée Berthomieu [et al.] 22

Réactivité de surface d'oxydes lamellaires LiNixMnyCozO2, Marie Minvielle [et al.] 23

Novel covalent functionalization of graphene with porphyrin, Marie Lattelais [et al.] 24

Efficacité des Semiconducteurs Utilisés en Photovoltaïque et en Photocatalyse : Une Analyse Fondée sur la DFT., Tangui Le Bahers [et al.] 25

Modélisation multi-échelle des propriétés optiques de systèmes hybrides nanoparticule/photochrome: de la TD-DFT au couplage Mécanique Quantique/ Electrodynamique, Arnaud Fihey [et al.] 27

Evaluation quantitative du Transfert de Charge intramoléculaire photoinduit à travers un nouveau Descripteur topologique, Thibaud Etienne [et al.] 28

Etude ab initio de molécules-aimants à base de dysprosium. Quid de l'influence de l'architecture supramoléculaire ?, Julie Jung [et al.] 29

Propriétés magnétiques de complexes sandwich de lanthanide, Hélène Bolvin . . . 30

Étude de complexes binucléaires d'aluminium par TD-DFT, Aurélien Moncomble [et al.] 31

Generalized local-density approximation, Pierre-Francois Loos 32

L'alliance DFT-DFT conceptuelle-QTAIM : un outil de choix pour l'étude des réactions chimiques, Vincent Tognetti [et al.] 33

Free energy barrier for the N-formyl methionine self-activation in water, Aurélie Gouron [et al.] 34

Analyse des interactions donneur-accepteur entre carbènes et acides de Lewis : un nouvel éclairage, Elixabete Rezabal [et al.] 35

Étude DFT des mécanismes d'incompatibilités chimiques impliquant le nitrate d'ammonium, Stefania Cagnina [et al.] 36

Dynamique quantique de diffusion latérale d'hydrogène sur Pd(111), Thiago Firmino 37

Dynamique et contrôle de systèmes quantiques ouverts : Transfert de charge à une hétérojonction et contrôle d'une isomérisation, Aurélie Chenel [et al.] 38

Coupled electron-nuclear dynamics following photoionisation of benzenes, Morgane Vacher [et al.] . . . 40

L'absence de détection de HeH^+ est-elle due à sa destruction par H_2 ?, Eléonore Zicler [et al.] . . . 41

Simulations multi-échelles de la réactivité en phase gazeuse induite par activation collisionnelle, Riccardo Spezia . . . 42

Etude théorique de la dynamique d'abstraction de l'hydrogène sur des surfaces de tungstène, Rémi Pétuya [et al.] . . . 43

Développement théorique du potentiel des batteries Lithium-ions, Matthieu Saubanere [et al.] . . . 44

Description d'un transfert d'hydrure en transferts d'électron et d'hydrogène dans la protéine EmoB, Natacha Gillet [et al.] . . . 45

Are proteins thermal and mechanical stability two faces of the same phenomenon?, Guillaume Stirnemann . . . 46

Un modèle Valence Bond de l'hypervalence, Braïda Benoît . . . 47

Ugi type reactions: a never ending source of innovation, Romain Ramozzi [et al.] 48

Stratégies théoriques pour l'étude d'un métabolon impliqué dans la biosynthèse des flavonoïdes, Julien Diharce [et al.] . . . 49

Prix Gaston Berthier **50**

Interactions Non-Covalentes dans la Chimie des Polyphénols, Florent Di Meo [et al.] . . . 51

Séance Posters **52**

Séance de Lundi **53**

A.1 Thermodynamic modelisation of binary systems using PC-SAFT equation od state, Ahmed Ait-Kaci [et al.] . . . 53

A.2 Vers la compréhension du mécanisme de reconnaissance des néonicotinoïdes avec les récepteurs nicotiniques, Zakaria Alamiddine [et al.] . . . 54

A.3 Etude théorique de la chimie du cadmium dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée, Fayçal Allouti [et al.] . . . 55

A.4 Etude théorique des réactions d'époxydation des molécules de coumarines, Sameh Ayadi 56

A.5 Etude des distorsions structurales des systèmes EF_3 (E = Cl, Br, I, At) par les approches topologiques de la liaison chimique dans un contexte quasi-relativiste en deux composantes., Mohamed Amaouch [et al.] 57

A.6 Vers des simulations hybrides QM/MM haute performance: dialogue entre mathématiques appliquées et chimie théorique, Louis Lagardère [et al.] 58

A.7 Etude expérimentale et théorique des molécules prébiotique, Ayad Bellili [et al.] 60

A.8 Theoretical study of the proton and methyl group transfer inside the carbon nanotubes., Yamina Belmiloud 61

A.9 Transfert Electronique Intramoléculaire dans la Méthionine Enképhaline., Jacqueline Bergès [et al.] 62

A.10 Physisorption d'une molécule de dihydrogène sur une surface Cu (100), Eddy Bernard [et al.] 63

A.11 Quantum mechanical calculations on the excited states of the Li_2F molecule, Somnath Bhowmick [et al.] 64

A.12 Modélisation et optimisation de la réactivité des oses par les plans d'expériences, Chahra Bidjou-Haiour [et al.] 65

A.13 Studying the Structural Properties of Cellulose Acetate by Molecular Simulation, Anthony Bocahut [et al.] 66

A.14 Modulation redox du couplage magnétique dans des systèmes organo-métalliques, Corentin Boilleau 67

A.15 Interactions intermoléculaires : de l'analyse topologique aux champs de forces polarisables, Christophe Narth [et al.] 68

A.16 Étude des processus de transmétallation Cu/Si en catalyse organométallique, Samira Bouaouli [et al.] 69

A.17 Molecular dynamics study of arachidonic acid conformations in cyclooxygenase-2 active site, Souhila Bouaziz-Terrachet [et al.] 70

A.18 Etude Théorique de l'Interaction entre les molécules $C_3H_4N_2Zn$, $C_3H_4N_2Zn^+$ et $C_3H_4N_2Zn^{2+}$ avec CO_2 : Compétition entre liaisons type-σ et type-π, Rida Boulmene [et al.] 71

A.19 Etude structurale des peptides à base de la Glycine, la Cystéine et l'alanine dans la phase gazeuse. Approche théorique, Malika Bourjila [et al.] 72

A.20 Théorique de l'Interaction entre les molécules $C_3H_4N_2Zn$, $C_3H_4N_2Zn^+$ et $C_3H_4N_2Zn^{2+}$ avec CO_2 : Compétition entre liaisons type-σ et type-π, Karim Boussouf [et al.] 73

A.21 Modélisation quantique des propriétés optiques de nanoparticules d'argent et argent-thiols aryles, Benjamin Bousquet [et al.] 74

A.22 Etude DFT de l'interaction Taxol-Ca^{2+}, Meziane Brahimi [et al.] 75

A.23 Latest updates on a density-dependent dispersion correction, Eric Bremond [et al.] 76

A.24 Amélioration systématique des surfaces nodales pour les méthodes Monte Carlo quantique : En route vers une utilisation automatisée du QMC en chimie, Michel Caffarel [et al.] 77

A.25 KiSThelP: un programme pour la prédiction de propriétés thermodynamiques et le calcul de constantes de vitesse à partir de résultats de chimie quantique, Sébastien Canneaux [et al.] 78

A.26 Piezoelectricity of BN-doped Graphene mono-, bi-, and tri- layer(s), and their corresponding bulk structures: An ab initio description, K. Elkelany [et al.] 79

A.27 Les différences de densité comme outils de rationalisation des propriétés d'absorption en UV-visible dans un laboratoire de chimie organique !, Thomas Cauchy [et al.] 80

A.28 Mécanismes de fragmentation des bases ionisées d'ADN/ARN, Henry Chermette 81

A.29 iSmoog : un algorithme pour la découverte automatisée et rationnelle de nouveaux inhibiteurs de protéines, Nicolas Chéron [et al.] 82

A.30 Amyloid fibril aggregation by A-β(16-22) and the shear-flow effects, Mara Chiricotto [et al.] 83

A.31 Etude des interactions 8-hydroxyquinoleine/Al(111) : vers une protection de l'aluminium contre la corrosion, Fatah Chiter [et al.] 84

A.32 Etude quantique (DFT) de la fluorescence inhabituelle d'un derivés de rhodacylopentadiène, Karine Costuas [et al.] 85

A.33 Comportement thermodynamique et mécanique des matériaux poreux flexibles : une vision unifiée, François-Xavier Coudert [et al.] 86

A.34 Diacetyl - Water hydrated complexes: Energetic and topological analysis, Damien Dargent [et al.] 88

A.35 Principes, performances et applications de la DFT sous contrainte dans deMon2k, Aurélien De La Lande [et al.] 89

A.36 Complexes de métaux d/f greffés sur silice : Structure et Réactivité, Iker Del Rosal [et al.] 90

A.37 Comprendre les modulations de couleur dans les pigments visuels : une approche théoriques sur des équivalents de rhodopsines., Baptiste Demoulin [et al.] 91

A.38 Toward a new hybrid proton conductor: lanthanum niobate layered perovskites as a source of tailorable surfaces, Stefania Di Tommaso [et al.] 92

A.39 Catalyse enzymatique en solvants organiques : Subtilisin Carlsberg dans l'hexane, Dominik Domin [et al.] 93

A.40 Adsorption on grain surfaces: simulation of the mechanism determining the interstellar species observation, Mikhail Doronin 94

A.41 Dynamique d'hydratation des protéines, Elise Duboué-Dijon [et al.] 95

A.42 Amination Sélective des Alcools, Alexandre Dumon [et al.] 96

A.43 Theoretical approach to molecular adsorption on interstellar grains, Yves Ellinger [et al.] 97

A.44 Photoisomerization Dynamics of a Retinal Model, Julien Eng [et al.] 98

A.45 Prédire les propriétés physico-chimiques dangereuses des substances chimiques à l'aide de modèles QSPR, Guillaume Fayet [et al.] 99

A.46 Étude théorique de la fluoration d'aryle catalysée par le palladium, Paul Fleurat-Lessard [et al.] 100

A.47 "Fabrication" de radicaux neutres stabilisés par une liaison à deux centres et trois électrons forte ($>$ 10 kcal/mol), Isabelle Fourré [et al.] 101

A.48 Etude de la convergence en base de l'énergie de corrélation de longue portée, Odile Franck [et al.] 102

A.49 Prédiction de chlorures d'hydrogène H_xCl_y stables sous haute pression par algorithme évolutionnaire USPEX et calculs DFT, Gilles Frapper 103

A.50 Diffusion et réactivité de NH_3 et CO_2 dans des glaces interstellaires: études par les méthodes de la chimie théorique, Pierre Ghesquiere [et al.] 104

A.51 Calcul de tenseurs RPE dans des complexes de cuivre, Aude Giard [et al.] . 105

A.52 Développement et implémentation d'une nouvelle version des méthodes d'interaction de configurations sélectionnées permettant d'approcher la limite FCI, Emmanuel Giner 106

A.53 DFT Based Pharmacological and Medicinal Studies, Christophe Gloaguen [et al.] 107

A.54 Potentiel d'interaction Ar-Au, Ar-Au(111) et Ar-Au (100) et TMAC de l'argon sur une surface d'or (100)., Romain Grenier [et al.] 108

A.55 Étude théorique de l'ouverture palladocatalysée d'hétérocycles riches en électrons, Raymond Grüber [et al.] 109

A.56 Modèle physicochimique de la dégradation d'amines lors de l'extraction de l'uranium, Thomas Guillon [et al.] 110

A.57 Dynamique de complexes organométalliques greffés sur silice : une interprétation des mesures obtenues par RMN du solide., Stéphanie Halbert [et al.] . . . 111

A.58 Etude DFT et TDDFT de la structure et des propriétés optiques du tocophérol, Dalila Hammoutene 112

A.59 Theoretical Study on the direct allylation's mechanism of active methylene compounds with a cyclic Baylis-Hillman (BH) alcohol, Karim Harrath [et al.] . . 113

A.60 Etude multi-niveaux des premières étapes de l'oxydation de l'aluminium : DFT et Monte Carlo cinétique, Anne Hemeryck [et al.] 114

A.61 Adsorption and diffusion of gold and copper atoms on stoichiometric rutile TiO_2 (110) surfaces from DFT calculations, Mathilde Iachella [et al.] 115

A.62 CO dissociation on magnetic Fen clusters, Abdesslem Jedidi [et al.] 116

A.63 Make it stable, or make it functional!, Maria Kalimeri [et al.] 117

A.64 Etude théorique du mécanisme de réparation d'un dommage radiatif de l'ADN par l'enzyme spore photoproduct lyase, Mélissa Kaufling [et al.] 118

A.65 Probing protein melting by atomic fluctuations, Marina Katava [et al.] . . . 119

A.66 Ligand and Structure-Based Descriptors of some Chiral Anti-inflammatory Drugs, Safia Kellou-Taïri [et al.] 120

A.67 Dangling-bond wires on H-passivated Si(001) as surface interconnects, Mikaël Kepenekian [et al.] 121

A.68 Reducing the CI space by use of localized molecular orbitals - idea and first applications, Tim Krah [et al.] 121

B.1 Transfert d'électrons ultrarapides dans les cryptochromes : effet de l'ATP et du pH, Fabien Cailliez [et al.] 124

B.2 Ring dihedral Principal Component Analysis of furanose conformation, Peter Goekjian [et al.] 125

B.3 Caractérisation microscopique des interfaces CaF2 / H2O : simulations SFG, Rémi Khatib [et al.] 126

B.4 Nucleophilic or electrophilic character of C_2 interacting with HX systems (X = F, Cl, Br), Dorra Khiri [et al.] 127

B.5 La polarisabilité électronique en séries isoélectroniques, Volker Koch [et al.] . 128

B.6 Application de l'approche SCC-DFTB pour l'étude des interactions CO-X (X = H_2O, H_3O^+, H^+), Kseniia Korchagina [et al.] 129

B.7 Propriétés vibrationnelles des silicates : un modèle simple capable de reproduire l'influence du degré de polymérisation sur les intensités Raman, Vanessa Labet [et al.] 130

B.8 The Woodward-Hoffmann rules revisited: a topological approach, Roberto A. Boto [et al.] 131

B.9 Etude théorique de la réaction de formation des esters glycidiques α-chlorés en série aliphatique par méthodes quantiques DFT, Zouhair Lakbaibi [et al.] . . . 132

B.10 Photophysique de chromophores organiques en solution : confronter expérience et calculs TD-DFT, Steeve Laroussi [et al.] 133

B.11 Interaction nickel-triflate dans un "pinceur" à extrémité phosphine cationique : "pentacoordination" ou simple liaison ionique ?, Christine Lepetit [et al.] . 134

B.12 Construction ab initio d'un diagramme de phase potentiel.température : Le cas de l'interface eau/Ru(0001), Nicolas Lespes [et al.] 135

B.13 Propriétés énergétiques et thermodynamiques des agrégats d'eau purs et protonés sur des PAHs, Luiz Fernando Lopes Oliveira [et al.] 136

B.14 The Exceptional Stability of Azacalixphyrin and its Dianion, Gabriel Marchand [et al.] 137

B.15 Champ de forces de nouvelle génération pour des simulations de complexes de lanthanides et d'actinides en solution, Aude Marjolin [et al.] 138

B.16 Toward a better description of solute/water interactions for SemiEmpirical Born-Oppenheimer Molecular Dynamics, Antoine Marion [et al.] 139

B.17 Apatite composition effect on (U-Th)/He thermochronometer: a quantum point of view, Duval Giancarle Mbongo Djimbi [et al.] 140

B.19 Application de la DFT à une réaction de polycondensation de type Friedel-Crafts, Sigismund Melissen 141

B.20 Thermochemistry of gaseous ruthenium compounds in case of severe accident in a nuclear pressurized water reactor, Faoulat Miradji 142

B.21 Assessing the transferability of Extremely Localized Molecular Orbitals to large systems, Benjamin Meyer [et al.] 143

B.22 Sur l'interaction entre composés organiques de mercure et nucléobases : une étude expérimentale et théorique, M. Merced Montero-Campillo [et al.] 144

B.23 Descripteur Dual : nouvelles bases théoriques et applications récentes, Christophe Morell 145

B.23 Open-shell Random Phase Approximation: application to Atomisation Energies and Energy Barrier Heights, Bastien Mussard [et al.] 146

B.24 Application de la méthode NCI pour déterminer la réactivité de sites structuraux des protéines : les doigts de Zinc, Marie-Laure Bonnet 147

B.25 On the ring-opening of substituted cyclobutenes to benzocyclobutenes, Paola Nava [et al.] 148

B.26 Propriétés opto-électroniques des interfaces organique/inorganique : vers un design rationnel de dispositifs, Sébastien Nénon 149

B.27 Spectroscopie IR et UV/Vis d'ions biologiques en phase gazeuse : expériences et modélisation, Gilles Ohanessian [et al.] 150

B.28 Visualization of global and intrinsic polarizabilities as a new necessary tool to analyze the molecular polarizability tensor and the reactivity, Nicolás Otero [et al.] 151

B.29 Chemical Trapping of Noble Gases in the Protoplanetary Nebula, Ozge Ozgurel [et al.] 152

B.30 Unleashing the Quadratic Non-Linear Optical Responses of Graphene by Confining White Graphene Sections in Its Framework, Karamanis Panaghiotis [et al.] 153

B.31 Comprendre les mécanismes de réaction et la sélectivité en catalyse organique avec la modélisation, Julien Pastor [et al.] 154

B.32 Photophysical properties of a dual emittor : a TD-DFT study, Romain Paulino Neto [et al.] 155

B.33 Dépendance en température de la diffusion du CO_2 dissous dans une solution hydroalcoolique : Le cas des vins de Champagne., Alexandre Perret [et al.] 156

B.34 Multidimensional Photochemistry Model: Application to Aminobenzonitrile and Benzopyran, Aurélie Perveaux [et al.] 157

B.35 Theoretical study of Nitrogen Scattering on W(100) Surface, Rémi Petuya [et al.] 158

B.36 Ions aux interfaces silice/eau liquide par dynamique moléculaire ab-initio (DFT-MD), Morgane Pfeiffer-Laplaud [et al.] 159

B.37 Approches topologiques de la liaison chimique dans un contexte quasi-relativiste à deux composantes, Julien Pilmé [et al.] 160

B.38 Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons, le point de vue du moment dipolaire de transition., Corentin Poidevin [et al.] 161

B.39 Hyperconjugation, Julien Racine [et al.] 163

B.40 β-β Interaction with Edaravone: Molecular Modeling Study, Mohamed Rahim [et al.] 164

B.41 Energies d'excitation par théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps, Elisa Rebolini [et al.] 165

B.42 Etude DFT de la décomposition d'un modèle de lignine catalysée par platine, Romain Reocreux 166

B.43 Ab initio DFT study of Zirconia for fuel cell application: bulk, surfaces and stabilization by aliovalent Y_2O_3-., Chiara Ricca [et al.] 167

B.44 Structure électronique et environnement local des peptides radicaux cations, Vanessa Riffet [et al.] 168

B.45 Suivi de la dynamique et des changements structurels de protéines par spectroscopie électronique ultra-rapide à deux dimensions, Ivan Rivalta [et al.] . . 169

B.46 On some recent advances in the QM description of molecular solutes using the Polarizable Continuum Model: virial theorem, radiation-solute interaction, effects of high pressure, Cammi Roberto 171

B.47 Comprendre la réactivité unimoléculaire en phase gazeuse de l'uracile protonée en associant des simulations de dynamiques chimiques QM+MM avec des expériences de dissociation induite par collision., Estefania Rossich Molina [et al.] 172

B.48 A quantum dynamics study of the benzopyran ring opening guided by laser pulses, Mohamad Saab 173

B.49 Etude théorique des propiétés photochimiques du complexe $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$, Juan Sanz Garcia [et al.] 174

B.50 DFT Evaluation for Dynamic Non-linear Optical Property of enlarged molecules, Hideo Sekino 175

B.51 Role of Hydration Shell in the Transesterification Reaction Catalyzed by Subtilisin Carlsberg in Hexane, Kakali Sen [et al.] 176

B.52 Study of the effects of organoclays in the blending of Polyethylene/Polystyrene, Aicha Serier 177

B.53 Etude théorique de l'auto-assemblage de molécules fonctionnelles sur les surfaces d'or Au(111) et de graphène, Mahamadou Seydou 178

B.54 Description théorique d'agrégats moléculaires dans une matrice de gaz rare : développement et applications d'un modèle SCC-DFTB/FF, Aude Simon [et al.] 179

B.55 Modélisation de la valorisation de CO_2 par l'électrocatalyse hétérogène, Stephan Steinmann [et al.] 180

B.56 Necessity of RVB States in Solid State Quantum Chemistry. Lesson of CuNCN, Andrei Tchougréeff 181

B.57 Développement d'outils pour la spectroscopie infrarouge par dynamique moléculaire polarisable, Florian Thaunay [et al.] 182

B.58 Etude structurale et énergétique du comportement des lésions intrabrins et d'insertion de photosensibilisateur dans l'ADN par simulations NAMD, Gilles Touchagues [et al.] 183

B.59 Développement de méthodes hybrides combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des approches de type fonction d'onde, Julien Toulouse . 185

B.60 From nitriles to amines in the interstellar medium: hydrogenation addition versus hydrogen abstraction, Vincent Utard [et al.] 186

B.61 Dynamique des transferts de proton dans les protéines., Jeremy Verdiere . . 187

B.62 Modeling of the ^{14}C behavior in the zirconium and monoclinic zirconia of the used fuel claddings, Yu Xu [et al.] 188

B.63 On the physical role of exchange in intramolecular halogen-halogen interactions, Meziane Yahia-Ouahmed [et al.] 189

B.64 Frequency dependent molecular polarizability at near-resonance region using multi-resolution multi-wavelet basis set, Yukina Yokoi [et al.] 190

B.65 Ruthenium (II) complexes with new large-surface ligands based on electron-accepting expanded pyridiniums: insights from Density Functional Theory, Samira Zeroual 191

B.66 Donor-acceptor organic materials with low band-gap for photovoltaic applications: a theoretical investigation, Hsaine Zgou [et al.] 192

B.67 Calculation of Raman Optical Activity spectra of monosaccharides: how to handle hydration effects?, François Zielinski [et al.] 193

B.68 Etude DFT des spectres vibrationnels des complexes d'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans la zéolithe H-ZSM-5., Martine Castella-Ventura [et al.] 195

Liste des participants **198**

Liste des auteurs **206**

Sponsors

Programme

Présentations plénières

Modélisation et simulation avec la méthode Density Functional Tight Binding

Fernand Spiegelman * , Mathias Rapacioli , Aude Simon , Jérôme Cuny , Leo Dontot , Luis Fernando Oliveira , Christophe Iftner , Kseniia Korchagina

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ/IRSAMC) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Intermédiaire entre les méthodes quantiques ab initio et les méthodes de champs de force, l'approche Tight-Binding fondée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFTB) offre une alternative quantique approchée séduisante pour la simulation des propriétés électroniques et la dynamique de systèmes moléculaires complexes et des agrégats, tant pour la dimension des systèmes accessibles que pour le caractère intensif et l'ergodicité des simulations . Après une brève introduction sur l'approche DFTB, l'objectif de cette présentation est (i) de montrer les possibilités actuelles de ce type de modélisation et de ses extensions pour l'étude de la structure électronique: précision attendue, traitement de très grands systèmes moléculaires ou agrégats (~1 million d'atomes), traitement des interactions faibles (forces de polarisation, forces de Van der Waals), extensions hybrides DFTB-Interaction de Configurations (DFTB-CI), traitement de certains états excités, développement de descriptions mixtes quantique-champ de forces (DFTB-FF), (ii) d'illustrer son couplage "en-vol" avec des méthodes de simulation intensives pour l'optimisation globale ou l'étude des propriétés à température finie: dynamique moléculaire classique et/ou Monte Carlo, algorithmes Parallel Tempering, Métadynamique, et même Dynamique Moléculaire Quantique (méthode des intégrales de chemins). Les illustrations concerneront le calcul des propriétés structurales, dynamiques, spectroscopiques et thermodynamiques de complexes moléculaires, agrégats, molécules d'intérêt biologique, espèces moléculaires piégées sur agrégat ou en matrice.

Mots-Clés: modélisation, simulation, Density Functional Tight Binding, grands systèmes moléculaires

*Intervenant

Two-dimensional oxides: from microelectronics to nanocatalysis

Gianfranco Pacchioni *†

Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, via Cozzi, 55 - 20125 Milano, Italy

Graphene is the prototype of two-dimensional materials, but is not the only one. SiO_2 films of few nanometers thickness grown on Si have been the basis of the microelectronics revolution in the second half of last century. In general, ultrathin oxide films grown on a metal, also called two-dimensional oxides, have a wide range of applications [1]. Oxides at the nanoscale may exhibit specific surface morphology, physical properties, chemical reactivity, thus providing new opportunities for the design of innovative materials. Here we will address in particular the role of two-dimensional oxides for heterogeneous catalysis. Theory has a very important role in this field and, in combination with experiments, can answer several important questions like: are the electronic properties of an oxide film of just a few atomic layers similar to those of the corresponding crystalline phases? How thick an oxide film has be to recover typical bulk properties? How important is the formation of a metal/oxide interface for the surface properties? What is the role of the strain in the supported layer? These and other related questions will be addressed in this talk by discussing transport phenomena across two-dimensional oxides (charging effects), the structural flexibility of oxide ultrathin films, nanoporosity, and in general the possibility to design nano-structured oxides with new properties and functionalities [2, 3].

Références

[1] G. Pacchioni, "Two-dimensional oxides: multifunctional materials for advanced technologies", Chemistry a European Journal, 18, 10144-10158 (2012).

[2] L. Giordano, G. Pacchioni, Accounts of Chemical Research, "Oxide films at the nanoscale: new structures, new functions, and new materials", 44, 1244-1252 (2011).

[3] G. Pacchioni, H. J. Freund, "Electron transfer at oxide surfaces. The MgO paradigm: from defects to ultrathin films", Chemical Reviews, 113, 4035-4072 (2013).

*Intervenant

†Auteur correspondant: gianfranco.pacchioni@unimib.it

Propriétés magnétiques et de transferts électroniques dans les matériaux : approche ab initio des interactions électron-électron

Vincent Robert *

Laboratoire de Chimie Quantique, UMR 7177 (LCQ) – université de Strasbourg, CNRS : UMR7177 – 1, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg, France

L'étude des systèmes complexes par les méthodes de chimie quantique permet d'accéder à des informations microscopiques susceptibles de gouverner les propriétés observées. L'objectif est d'élaborer, au contact de l'expérience, des chemins d'analyse en veillant au respect des caractères quantitatif et déductif pour mieux définir les objets futurs. Dans cette présentation, nous nous efforcerons de montrer comment l'utilisation et le développement de méthodes d'interaction de configurations permet de répondre aux questions de (i) transport électronique, (ii) transition de spin, et (iii) caractérisation des états à transfert de charge. Nous soulignerons la pertinence d'une lecture basée sur les orbitales moléculaires localisées visant à concentrer l'information ab initio, réduire l'effort numérique, et gagner en interprétation.

Mots-Clés: calculs ab initio, transport électronique, systèmes complexes

*Intervenant

Comment juger les approximations? Pièges des statistiques

Barolomeo Civalleri [1], Roberto Dovesi [1], Erin Johnson [3], Davide Presti [2], Pascal Pernot [4], Andreas Savin *† [5]

[1] Department od Chemistry ans NIS Centre of Excellence, University of Torino, Italy
[2] Department of Chemical and Geological Sciences and INSTM research unit, University of Modena and Reggio-Emilia, Modena, Italy
[3] Chemistry and Chemical Biology, School of Natural Sciences, University of California, Merced, USA
[4] Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay , Université Paris-Sud, France
[5] Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS and Sorbonne University UPMC, Univ Paris 6, France

Plusieurs facteurs ont contribué à l'essor rapide des calculs de chimie quantique : le gain de puissance des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et également la proposition de nouvelles méthodes, telles que les fonctionnelles de la densité approchées. Pour juger la qualité de ces dernières, ainsi que pour leur développement, de grande bases de données sont utilisées. Dans ce cas, l'utilisation de statistiques devient un outil précieux, voire même irremplaçable.
Cette présentation met en évidence quelques écueils de ces analyses statistiques.[1, 2] On montre que leurs conclusions peuvent être affectées par des facteurs bien connus dans d'autres domaines scientifiques. Par exemple, le choix de la "meilleure" fonctionnelle peut dépendre du critère utilisé, ou de l'échantillonnage. Même avec de très bonnes approximations, le risque de publier des résultats inexacts augmente de façon naturelle avec leur nombre.

Mots-Clés: DFT, bases de données, statistique

Références

[1] B. Civalleri, D. Presti, R. Dovesi, A. Savin, Chemical Modelling. 9, 168–185 (2012).
[2] E.R. Johnson, A. Savin, Topics in Current Cheimstry, soumis pour publication.

*Intervenant

†Auteur correspondant: andreas.savin@lct.jussieu.fr

Vers un potentiel quantique de l'eau

Claude Leforestier *

Institut Charles Gerhardt- Institut de Chimie de la Matière Condensée et des Matériaux (ICGICMCM) – CNRS : FR1878, Université Montpellier II - Sciences et techniques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – C.C. 003 2 Place Eugène Bataillon 34095 MONTEPELLIER CEDEX 5, France

La plupart des potentiels disponibles pour décrire l'eau liquide sont intrinsèquement classiques car obtenus en ajustant une fonction potentiel plus ou moins simple aux propriétés de la phase condensée au moyen de simulations de dynamique moléculaire.On commence seulement à disposer de véritables potentiels quantiques, c'est-à-dire indépendants de toute référence expérimentale et susceptibles de décrire tant ses agrégats en phase gazeuse que sa phase condensée.
L'une des approches suivies ces dernières années repose sur un développement multi-corps d'un tel potentiel défini au niveau ab initio tronqué au troisième ordre mais incluant la polarisation d'ensemble à N corps, essentielle pour toute description réaliste. Si le terme à un corps (monomère flexible) est maintenant connu avec une précision spectroscopique, une description satisfaisante de celui à deux corps (dimère) n'a été obtenue que récemment grâce aux progrès réalisés en Chimie Quantique et à la possibilité de comparer aux résultats expérimentaux de Spectroscopie en jets moléculaires des premiers agrégats $(H_2O)_2$ et $(H_2O)_3$.
Nous décrirons comment la Spectroscopie Moléculaire théorique permet de tester la validité des différents termes apparaissant dans un tel développement multi-corps, en soulignant la difficulté de tels calculs. Il est en effet nécessaire de considérer explicitement les mouvements de grande amplitude qui relient les nombreux minima équivalents de la surface de potentiel (8 pour le dimère, 48 pour le trimère,...), et qui conduisent à un éclatement des niveaux par effet tunnel, observable expérimentalement. De tels mouvements de grande amplitude modifient également les déplacements infra-rouges des fréquences d'excitation des monomères par rapport aux valeurs qu'on peut déterminer à la géométrie d'équilibre de l'agrégat.

Mots-Clés: potentiel de l'eau, spectroscopie moléculaire

*Intervenant

Towards first principles modeling of realistic systems in heterogeneous catalysis

Francesc Illas *

Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona – Espagne

Catalytic systems are complex and most often involve supported metal nanoparticles mostly on oxides and sulphides but also on other materials such as transition metal carbides.[1] In the case of very large particles, extended surfaces provide adequate models and this approach has been broadly used to unravel molecular mechanisms and to establish appropriate descriptors. However, for small particles in the subnanometer range the effect of the support may be very important and completely change the chemistry. Therefore, theoretical models need to include both, particle and support which implies demanding but still feasible computations. Nevertheless, the choice of the model is not straightforward since many options are possible regarding size and shape. The combined use of theory and experiment provides a useful guide to the design of appropriate and physically meaningful models. This will illustrated with two recent examples regarding the water gas shift reaction on Pt/CeO2 systems [2] and the CO2 hydrogenation to methanol on novel Cu/TiC and Au/TiC catalysts.[3], [4]

Mots-Clés: theory in catalysis, DFT, water gas shift, CO2 hydrogenation

Références

[1] J.A. Rodriguez and F. Illas, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 427-438

[2] A. Bruix, J. A. Rodriguez, P. J. Ramírez, S. D. Senanayake, J. Evans, J. B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek and F. Illas, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 8968-8974

[3] A. B. Vidal, L. Feria, J. Evans, Y. Takahashi, P. Liu, K. Nakamura, F. Illas and J. A. Rodriguez,. J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 2275-2280

[4] J. A. Rodriguez, J. Evans, L. Feria, A. B. Vidal, P. Liu, K. Nakamura, F. Illas, J. Catal. 307 (2013) 162-169

*Intervenant

Modeling organic functional materials: light-emitting efficiency and carrier transport

Zhigang Shuai *

Department of Chemistry, Tsinghua University, 100084 Beijing, China

Electronic non-adiabatic processes govern the optoelectronic properties for organic semiconductors, such as carrier transport and light emitting. I will describe three methodologies we developed recently for computational assessments of (i) charge transport mobility of organic materials in the hopping limit where we highlight the nuclear tunneling effect and we predict the isotope effect [1]; (ii) charge and heat transport in organic/carbon materials in the bandlike limit for predictions of mobility and thermoelectric figure of merits [2]; (iii) and the radiative and non-radiative decay rates for both fluorescence and phosphorescence under the distorted and displaced harmonic model. Quantitative prediction of luminescence efficiency is made possible through first-principles calculation and the aggregation-induced emission phenomenon is accounted quantitatively [3].

Références

[1] Z Shuai, et al., "From charge transport parameters to charge mobility in organic semconductors through multiscale simulation", Chem Soc Rev 2014, 43, 2662-2679.

[2] Z. Shuai, et al.; Acc. Chem Res. 2014, doi:10.1021/ar400306k.

[3] Z. Shuai and Q. Peng, Physics Reports, 2014, 537, 123-156

*Intervenant

Théorie de la fonctionnelle de la densité classique et ses applications à la chimie

Daniel Borgis *

Pôle de Physicochimie Théorique, UMR CNRS-UPMC-ENS 8640, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex, France

Après une brève introduction sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **classique**, nous présentons l'application de cette théorie au problème de la solvatation moléculaire. Les propriétés de solvatation d'une molécule dans un solvant donné, chacun décrit par un champ de force moléculaire, peuvent être obtenues par minimisation d'une fonctionnelle d'énergie libre dépendant de la densité de position et d'orientation des molécules de solvant. Cette procédure fournit, au minimum, la densité d'équilibre tridimensionnelle du solvant ainsi que l'énergie libre de solvatation du soluté. Elle est bien plus efficace que des simulations de dynamique moléculaires couplées à des méthodes d'intégration thermodynamique. Nous montrons qu'elle est pertinente et précise pour des solvants polaires tels que l'acétonitrile et elle permet d'aborder des problèmes de réactivité en solution. Pour l'eau, bien que correcte pour des solutés neutres ou modérément polaires, elle tend à sous-estimer la structure tétraédrique autour des sites donnant lieu à des liaisons hydrogène. Cela peut être corrigé en introduisant des corrections à trois corps de type "Stillinger-Weber" qui rétablissent la bonne structure tétraédrique et une énergétique correcte. Il faut aussi que le diagramme de phase, en particulier la transition liquide-gaz, soit correctement décrit. Cette approche est illustrée dans le cas de l'hydratation de molécules hydrophobes, de molécules organiques, de surfaces d'argile, ou de molécules biologiques

Références

[1] R. Ramirez, R. Gebauer, M. Mareschal, and D. Borgis, Phys. Rev. E, 66, 031206 (2002).

[2] R. Ramirez and D. Borgis, J. Phys. Chem B 109, 6754 (2005).

[3] D. Borgis, L. Gendre, and Rosa Ramirez, J. Phys. Chem. B 116, 2504 (2012)

[4] . Jeanmairet, M. Levesque, R. Vuilleumier, and D. Borgis, J. Phys. Chem. Lett. 4, 619 (2013); J. Chem. Phys. 139, 154101 (2013).

[5] V. Sergiievskyi, G. Jeanmairet, M. Levesque, and D. Borgis, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1935 (2014).

*Intervenant

Contributions orales

Stabilité d'agrégats multichargés: Application aux gouttelettes produites par électronébulisation et à l'étude de la forme de noyaux lourds

David Bonhommeau *† [1], Marie-Pierre Gaigeot [2]

[1] Groupe de spectrométrie moléculaire et atmosphérique (GSMA) – Université de Reims - Champagne Ardenne, CNRS : UMR7331 – Campus Moulin de la Housse - BP 1039 51687 REIMS CEDEX 2, France
[2] Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE - UMR 8587) – CEA, CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne – Bât. Mapertuis 1e étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

L'ionisation par électronébulisation (ESI) est une technique largement répandue pour produire des gouttelettes chargées dans le cadre de l'étude de processus hétérogènes en physique atmosphérique et d'ensembles macromoléculaires en protéomique. Le cycle de vie de telles gouttelettes, de leur naissance au bout de la source ESI à leur fragmentation et à la détection finale des analytes par spectrométrie de masse, soulève plusieurs questions sur leur structure, condition de stabilité, et mécanisme de fragmentation. On se propose ici d'examiner ces questions au moyen de simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire classiques réalisées à l'aide de programmes maisons qui modélisent les gouttelettes comme des agrégats chargés dans une représentation gros grain. On discute d'abord la définition de la charge de Rayleigh, charge au-dessus de laquelle les gouttelettes deviennent instables, et on démontre sur de petits agrégats ($N \leq 1169$) que l'excès de charge peut être localisé à la surface de l'agrégat même si la plupart des particules chargées demeurent à l'intérieur de celui-ci. Les mécanismes de fragmentation de petits agrégats chargés ($N \leq 309$) mais aussi de plus gros agrégats ($N \sim 10\ 000$) sont ensuite caractérisés au cours du temps par l'étude de paramètres de distorsion et des spectres de masse théoriques. Ces résultats sont reliés aux mécanismes de fragmentation postulés expérimentalement, à savoir succession de fissions (Charged Residue Model) ou désorptions ioniques (Ionic Evaporation Model). A côté des mécanismes de fragmentation, la déformation d'agrégats est aussi une question d'importance dans d'autres domaines de la physique tels que la physique nucléaire. Dans ce contexte, l'étude des distorsions de petits agrégats chargés ($208 \leq N \leq 234$) est utilisée pour étudier la forme des noyaux lourds correspondants et on montrera que des études en représentation gros grain peuvent ainsi s'avérer utiles pour retrouver simplement certains résultats de physique nucléaire.

Mots-Clés: agrégats chargés, Monte Carlo classique, dynamique moléculaire, ionisation par électronébulisation, distorsions

*Intervenant
†Auteur correspondant: david.bonhommeau@univ-reims.fr

Etude de clusters d'eau par dynamique directe Born-Oppenheimer

Yann Cornaton * [1], Vladimir Rybkin [2], Simen Reine [2], Kenneth Ruud [1]

[1] Center for Theoretical and Computational Chemistry (Universitetet i Tromsø) (CTCC (UiT)) – Institutt for kjemi – Universitetet i Tromsø, Norvège
[2] Center for Theoretical and Computational Chemistry (Universitetet i Oslo) (CTCC (UiO)) – Institutt for kjemi – Universitetet i Oslo, Norvège

La molécule d'eau joue un rôle important dans de nombreux problèmes de différents domaines de la chimie, que ce soit physique, biologique, atmosphérique, interstellaire. Il en va de même concernant l'importance de ses clusters. Ceux-ci constituent un lien direct entre phases gaz et condensées. En étudiant différents clusters de taille croissante, il est ainsi possible d'étudier progressivement la transition entre comportement gazeux et comportement en phase condensé [1]. Expérimentalement, l'étude par spectroscopie infrarouge, notemment de l'élongation OH, permet de suivre ce comportement en sondant directement le réseau de liaisons hydrogène [2].
Des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer avec calcul à la volée de la surface de potentiel électronique en DFT ont été réalisées pour l'étude de larges clusters d'eau. Le calcul de trajectoires relativement longues sur des clusters de grande taille a pû être réalisé en faisant appel à des avancées récentes quant à la réduction du coût de calcul de la structure électronique et de techniques d'intégration de trajectoires [3].
Ces simulations ont permis obtenir des spectre infra-rouges basés sur une vision dynamique du système et tenant compte de l'agitation thermique. La spectroscopie infrarouge permet ainsi d'observer la différence de comportement entre les molécules au sein des différents clusters.
Dans cette contribution, la théorie sous-tendant ces calculs sera présentée birèvement, ainsi que les performances en terme de coût calcul. Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude seront également présentés et commentés.

Mots-Clés: dynamique directe Born, Oppenheimer, clusters d'eau, spectroscopie infrarouge, DFT

Références

[1] U. Buck, C.C. Pradzynski, T. Zeuch, J.M. Dieterich, B. Hartke, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 6859-6871 (2014)
[2] A. Fujii, K. Mizuse, Int. Rev. Phys. Chem. 32, 266-307 (2013)
[3] V.V. Rybkin, A.O. Simakov, V. Bakken, S. Reine, T. Kjærgaard, T. Helgaker, E. Uggerud, J. Comput. Chem. 34, 533-544 (2013)

*Intervenant

Modélisation des propriétés structurales et spectrales d'une nouvelle classe de protéine fluorescente originale et prometteuse

Adèle Laurent *

Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM) – CNRS : UMR6230, Université de Nantes – UFR des Sciences et des Techniques - 2 rue de la Houssiniere BP 92208 - 44322 NANTES Cedex 3, France

Il y a tout juste un an, une nouvelle classe de protéines fluorescentes a été découverte par une équipe japonaise.
Il s'agit, pour la première fois, d'une protéine se trouvant dans un organisme vertébré et, plus précisement, dans les fibres musculaires de l'anguille Unagi.[1] Cette protéine dont la fluorescente est induite par la diffusion d'un ligand en son sein est appelée UnaG. Elle émet une couleur verte brilliante et très intense. Cette découverte pourrait être une révolution dans le domaine médical et clinique, d'une part, car le ligand, la bilirubine, est un produit de dégradation de l'hémoglobine et, d'autre part, car la bilirubine est toxique si elle est présente en excès dans le corps. Par conséquent, UnaG est un senseur de la fonction hépatique, de la jaunisse et de l'hémolyse.[2]

Cette présentation aura pour but de caractériser les propriétés spectrales de cette nouvelle protéine fluorescente très prometteuse à l'aide d'une approche théorique combinant la dynamqiue moléculaire ainsi que les méthodes hybrides alliant la mécanique quantique et la mécanique moléculaire (QM/MM). Cette approche QM/MM//MD permet, en effet, une rationalisation fine des effets de l'environement sur les propriétés optiques ainsi que la discrimination des résidus cruciaux,[3] et donne des pistes solides pour effectuer des mutations de la potéine afin d'élargir son champ d'application.

Mots-Clés: spectre UV/Visible, QM/MM, MD, Protéine fluorescente, bilirubine

Références

[1] A. Kumagai, R. Ando, H. Miyatake, P. Greimel, T. Kobayashi, Y. Hirabayashi, T. Shimogori and A. Miyawaki Cell 153, 1602-1611 (2013).
[2] R. P. Wennberg, C.E. Ahlfors, V. K. Bhutani, L.H. Johnson and S.M. Shapiro Pediatrics 117, 474-485 (2006).
[3] A. D. Laurent, V. A.Mironov, P. P. Champagain, A. V. Nemukhin and A. I. Krylov J. Phys. Chem. B 116, 12426-12440 (2012)

*Intervenant

Photostabilité des biomolécules: vers une modélisation des mécanismes de désactivation des états excités de modèles de protéine

Valérie Brenner * [1], Momir Mališ [2], Yohan Loquais [1], Ivan Ljubić [2], Nadia Došlić [2], Eric Gloaguen [1], Benjamin Tardivel [1], Michel Mons [1]

[1] Laboratoire Francis PERRIN (LFP - URA 2453) – CEA, CNRS : URA2453 – LFP, CEA/SACLAY, 91191 GIF SUR YVETTE CEDEX, France

[2] Ruđer Bošković Institute, Div. of Physical Chemistry – Bijenička 54, HR-10002, Zagreb, Croatie

Après absorption dans l'UV, les biomolécules sont dotées de mécanismes de désactivation des états excités assurant leur photostabilité. Ces processus (ultra)rapides offrent en effet un moyen efficace de dissiper l'énergie sous forme de vibration, évitant ainsi les dommages structurels qui peuvent affecter la fonction biologique. Notre connaissance de ces processus qui contrôlent la durée de vie de l'état excité peut être approfondie à travers l'étude en phase gazeuse de systèmes modèles mimant des fragments des constituants du vivant comme les peptides pour les protéines. Dans ce cadre, nous avons développé une stratégie calculatoire innovante faisant appel à des méthodes de chimie quantique sophistiquées (dynamique non-adiabatique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, méthode coupled cluster à l'ordre 2 et méthode multiréférence en orbitales localisées) qui permet non seulement la caractérisation des premiers états excités de ces systèmes (états localement excités et états à transfert de charge) mais aussi une modélisation des surfaces d'énergie potentielle de ces états (localisation des intersections coniques et détermination des coordonnées pertinentes des mécanismes de relaxation) afin d'en appréhender la dynamique électronique. Cette approche théorique, combinée à des expériences pompe-sonde de spectroscopies sélectives en conformation, a récemment mis en évidence sur des monopeptides protégés, et ce pour la première fois, le rôle de "quenching" du groupe amine primaire (via un état localement excité np* de la liaison peptidique) ainsi que l'effet de l'énergie vibrationnelle qui facilite l'accès à l'intersection conique.[1],[2] Cette approche est maintenant appliqué à des dipeptides et des monopeptides hydratés.

Mots-Clés: dynamique électronique de biomolécules, Calculs d'états excités, Dynamique non, adiabatique, Methodes Coupled Cluster et multiréférence

Références

[1] Unravelling the Mechanisms of Radiationless Deactivation in Model Peptides Following Photoexcitation of a Phenylalanine Residue M. Mališ et al, JACS 134, 20340 (2012).

[2] Non-radiative Relaxation of UV Photoexcited Phenylalanine Residues: Probing the Role of Conical Intersections by Chemical Substitution, M. Mališ et al, PCCP 16, 2285 (2014)

*Intervenant

Exploration des sites métalliques d'une métalloprotéine dans l'IR lointain

Dorothée Berthomieu * , Hugo Petitjean , Catherine Berthomieu , Jean-Pierre Flament

Institut Charles Gerhardt (UMR 5253) – CNRS - ENSCM - UM1 - UM2 – 8 rue de l'Ecole normale - Montpellier, France

La caractérisation des sites métalliques des métalloprotéines est cruciale pour accéder à leur structure et comprendre leur rôle dans les processus catalytiques. C'est un véritable défi pour la chimie bio-inorganique. Pour contrôler spécifiquement les changements qui peuvent avoir lieu au niveau du site actif de la Cu,Zn- superoxide dismutase (Cu,Zn-SOD) une nouvelle expérience couplant l'électrochimie à la FTIR a été conçue. Cette nouvelle expérience permet de sonder les changements structuraux liés à un processus d'oxydo-réduction au sein de la protéine en milieu aqueux dans le domaine (1000-50 cm^{-1}, i.e. 10-200 μm).[1], [2]
Nous montrerons comment le calcul théorique des fréquences couplé à celui des modes est nécessaire à l'attribution des signaux obtenus dans ces régions de l'IR à ce jour peu explorées.[3]

Mots-Clés: spectroscopie vibrationnelle, métalloprotéine, terahertz, DFT

Références

[1] C. Berthomieu, L. Marboutin, F. Dupeyrat, et P. Bouyer Biopolymers 2006, 82(4), 363-367
[2] F. Dupeyrat, C. Vidaud, A. Lorphelin, et C. Berthomieu J. Biol. Chem. 2004, 279, 48091-48101; Nicolas Vita, Jean-Blaise Brubach, Rainer Hienerwadel, Nicolas Bremond, Dorothée Berthomieu, Pascale Roy and Catherine Berthomieu, Anal. Chem. 2013, 85, 2891–2898
[3] Marboutin, L., H. Petitjean, B. Xerri, N. Vita, F. Dupeyrat, J.-P. Flament, D. Berthomieu and C. Berthomieu, Angewandte Chemie-International Edition, 2011. 50(35): p. 8062-8066.

*Intervenant

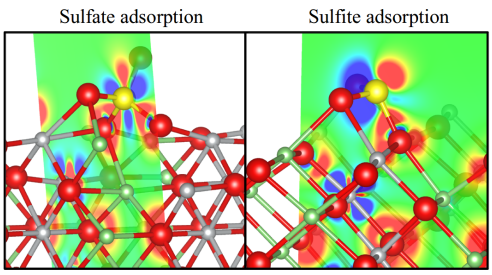
Réactivité de surface d'oxydes lamellaires $LiNi_xMn_yCo_zO_2$

Marie Minvielle , Nathalie Andreu , Germain Vallverdu *† , Isabelle Baraille

Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – CNRS : UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour [UPPA] – Hélioparc Pau Pyrénées 2 av. P. Angot 64053 PAU CEDEX 9, France

Ce travail présente une étude de la réactivité de surface d'oxydes lamellaires $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ (NMC) au moyen de calculs DFT+U périodiques réalisés en relation avec une étude expérimentale de la réactivité de ces composés.
Les NMC sont des matériaux d'électrodes prometteurs visant à remplacer $LiCoO_2$, le matériau le plus utilisé dans les accumulateurs Li-ion commerciaux actuels. Avec l'enrobage, la substitution du cobalt par du nickel et du manganèse, donnant lieu aux NMC, est l'une des solutions proposées pour limiter le coût du cobalt et sa toxicité liée à sa dissolution dans l'électrolyte à haut potentiel.
La réactivité de surface des NMC et le rôle de chaque métal est encore mal connue bien qu'elle ait un impact important sur les performances des batteries. Dans cette optique nous avons mis en œuvre une approche couplée expérience-théorie permettant, sur le plan expérimental, d'identifier les sites actifs en associant la spectroscopie XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) et l'adsorption de sondes gazeuses ; et sur le plan théorique, d'identifier les processus structuraux et électroniques mis en jeu tout en séparant l'effet de chaque métal.
Nous avons mis en œuvre des calculs DFT+U pour étudier les surfaces (110) et (104) des matériaux $LiMO_2$ (M = Ni, Co, Mn) isostructuraux de $LiCoO_2$ et des NMC. L'adsorption de la sonde SO_2 sur la surface (110) conduit, en accord avec les résultats expérimentaux, à la formation préférentielle de sulfate sur la surface de $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$ et de sulfite sur la surface de $LiMnO_2$. L'étude de la densité électronique et des changements structuraux a permis de mettre en évidence deux processus différents : un processus redox associé à la formation de sulfate et un processus acido-basique associé à la formation de sulfite.

Mots-Clés: oxydes, NMC, réactivité de surface, sondes gazeuses, DFT+U



*Intervenant
†Auteur correspondant: germain.vallverdu@univ-pau.fr

Novel covalent functionalization of graphene with porphyrin.

Marie Lattelais *† , Marie-Laure Bocquet‡

Laboratoire de Chimie - UMR 5182 – École Normale Supérieure [ENS] - Lyon – Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

The chemical functionalization of graphene is critical for incorporating the carbon layer into a variety of applications including electronic devices and sensors.[1]
We investigate two possible chemical reactions between iron porphyrin and a metal supported graphene. On the one hand, covalent modification of graphene via Diels-Alder reactions is emerging as a key tool to achieve this goal. Usually, graphene functions as both C4 and C2 unit when paired with a Diels-Alder partner.[2] In our case, we take advantage of the peculiar interaction between the metal and graphene in some specific areas of the moiré pattern, where a C3 fragment of graphene can present a similar electronic structure as an allyl fragment.[3] Our proposed mechanism fulfills the Woodward-Hoffmann rules and establishes a novel reversible covalent functionalization of graphene which is controlled by the underlying metal substrate .[4]
On the other hand, we propose a covalent bond formation with graphene by means of dehydrogenation of one or more pyrrole groups of the porphyrin. We find that the strength of the interaction between the metal and the graphene plays a crucial role in the experimental feasibility of the reaction.

Mots-Clés: graphene, functionalization, porphyrin, periodic DFT

Références

[1] Geim, A.K., 2009. Graphene: status and prospects. science 324, 1530–1534.
[2] Sarkar, S., Bekyarova, E., Niyogi, S., Haddon, R.C., 2011. Diels–Alder Chemistry of Graphite and Graphene: Graphene as Diene and Dienophile. Journal of the American Chemical Society 133, 3324–3327.
[3] Altenburg, S.J., Burema, S.R., Lattelais, M., Wang, B., Berndt, R. & Bocquet, M.-L., New pericyclic chemistry of graphene on Ir(111), (submitted)
[4] Lattelais, M. & Bocquet, M.-L., Theoretical study of cycloaddition of porphyrins on metal supported graphene, (in preparation)

*Intervenant
†Auteur correspondant: marie.lattelais@ens-lyon.fr
‡Auteur correspondant: mbocquet@mit.edu

Efficacité des Semiconducteurs Utilisés en Photovoltaïque et en Photocatalyse : Une Analyse Fondée sur la DFT.

Tangui Le Bahers * [1], Michel Rérat [2], Philippe Barboux [3], Thierry Le Mercier [4], Philippe Sautet [5]

[1] Université Claude Bernard Lyon 1 (Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon) – Université Claude Bernard - Lyon I – ENS Lyon, 46 allée d'Italie 69342 Lyon Cedex 07, France
[2] Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – CNRS : UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour [UPPA] – Hélioparc Pau Pyrénées 2 av. P. Angot 64053 PAU CEDEX 9, France
[3] Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP UMR 8247) – Chimie-ParistTech – Chimie-Paristech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris, France
[4] Solvay, RIC-Paris – Solvay (France) – 52 rue Haie Coq, F-93308, Aubervilliers, France
[5] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

Les systèmes convertissant l'énergie de la lumière, provenant généralement du soleil, en d'autres formes d'énergie telles que l'électricité (photovoltaïque, PV) ou en composés chimiques (photocatalyse, dissociation de l'eau, photoréduction du CO_2...) représentent une réelle opportunité de produire de l'électricité, des produits chimiques, de l'hydrogène... à un faible coût environnemental et économique.

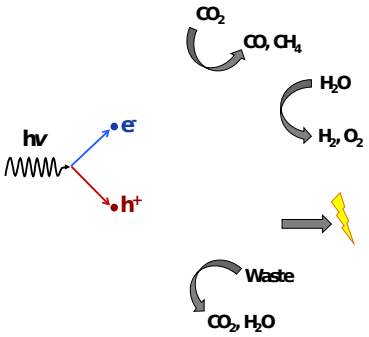


Figure 1: Illustration de l'utilisation des semiconducteurs en photovoltaïque et en photocatalyse.

Généralement, ces systèmes impliquent un semiconducteur (SC) pour l'absorption de la lumière, pour la conduction des charges photogénérées ou pour les deux. Bien que les principes de fonctionnement puissent être complexes et très différents d'une technologie à l'autre, plusieurs étapes de fonctionnement fondamentales sont communes à tous ces systèmes telles que l'absorption de la lumière ou la dissociation de l'exciton. Ces étapes sont gouvernées par des propriétés (bandgap, énergie de dissociation de l'exciton, constante diélectrique...) du SC. Des calculs fondés sur la DFT peuvent aider les scientifiques à la conception rationnelle de nouveaux semiconducteurs

*Intervenant

pour des applications en PV et en photocatalyse en calculant en amont ces propriétés.
Dans la présentation, une introduction pédagogique du principe de fonctionnement de ces systèmes photocatalytiques sera faite où le rôle et l'importance de chaque propriété du SC seront mis en avant. La fiabilité de la DFT pour le calcul de ces propriétés (telles que la contribution vibrationnel à la constante diélectrique ou l'énergie de liaison de l'exciton avec le modèle de Wannier) sera l'objet de la section suivante. Cette étude est réalisée en calculant avec différentes fonctionnelles ces propriétés pour des semiconducteurs bien connus dans le domaine du PV et de la photocatalyse. Les codes CRYSTAL09 et VASP (5.2) sont utilisés pour ces calculs. Enfin, le protocole ressorti de l'étude précédente sera utilisé pour déterminer les propriétés d'un nouveau semiconducteur développé et synthétisé pour des applications en PV.

Mots-Clés: DFT, Photovoltaïque, Semiconducteur, Bandgap, Exciton

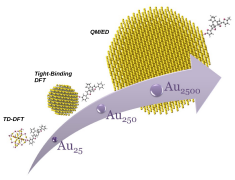
Modélisation multi-échelle des propriétés optiques de systèmes hybrides nanoparticule/photochrome: de la TD-DFT au couplage Mécanique Quantique/Electrodynamique

Arnaud Fihey *† , Aurélie Perrier , François Maurel

[1] Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) – CNRS : UMR7086, Université Paris VII - Paris Diderot – Université Paris Diderot, Bâtiment Lavoisier, 15 rue Jean de Baïf, case postale 7090, 75205 Paris Cedex 13, France

L'immobilisation de composés photochromes sur des nanoparticules métalliques (NP) constitue un élément essentiel dans le design de nouveaux dispositifs photoactifs à l'échelle nanométrique. Accéder de façon théorique aux propriétés optiques de tels objets hybrides permettrait de mettre en évidence des possible interactions entre la résonance plasmon de la NP et la résonance moléculaire de l'unité photoactive, ou des transferts d'électrons/d'énergie entre ces deux entités. Malheureusement, la modélisation des propriétés optiques de tels systèmes reste aujourd'hui difficile en raison du nombre considérable d'électrons à traiter. Pour outrepasser ces limitations, on peut alors considérer : i) un point de vue réductionniste, où seulement une partie de la NP est modélisée [1], ou ii) un schéma de calcul approximé, (DFT tight-binding (DFTB) ou QM/QM). Ces différentes méthodes sont généralement cantonnées à l'étude de l'état fondamental et accéder aux états excités reste un réel challenge, encore inédit dans la littérature pour ce type de composés.
Dans cette présentation seront discutées les propriétés optiques de systèmes NP/photochrome obtenues à l'aide des différents schémas de calculs en cours de développement. Les résultats obtenus à l'aide d'un modèle réductionniste de méthodes TD-DFT standard seront d'abord présentées. Ensuite, le développement d'une méthode DFTB adaptée apporte des informations sur la la structure électronique de systèmes de taille nanométrique, à l'échelle du matériau. Enfin, nous nous intéresserons à une méthode QM/ED (Electrodynamics) pour accéder au couplage entre le plasmon de la NP et l'excitation moléculaire. Nous montrerons que les propriétés photochromiques de la molécule ne sont pas toujours conservées une fois celle-ci insérée dans le dispositif hybride, ceci en accord avec des résultats expérimentaux.[2]

Mots-Clés: photochromisme, Nanoparticule, TD, DFT, Plasmonique, Electrodynamique



Références

[1] Kudernac, T., van der Molen, S.J., van Wees, B.J., Feringa, B.L., Chemical Communications, 2006, 3597.
[2] Fihey, A., Maurel, F. & Perrier, A. , J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 4444–4453

*Intervenant
†Auteur correspondant: arnaud.fihey@etu.univ-paris-diderot.fr

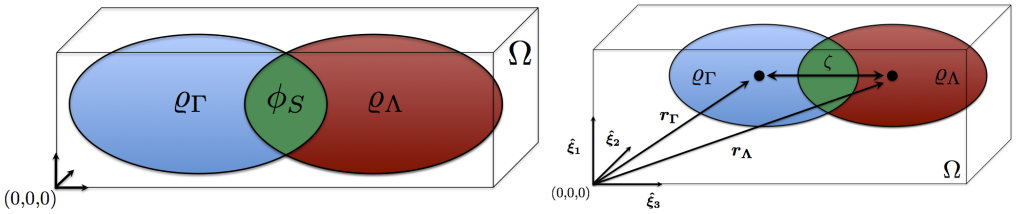
Evaluation quantitative du Transfert de Charge intramoléculaire photoinduit à travers un nouveau Descripteur topologique

Thibaud Etienne *† , Xavier Assfeld , Antonio Monari

Université de Lorraine – CNRS : UMR7565 – BP 70239, Boulevard des Aiguillettes 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy (France), France

Cette communication relate la modélisation par la mécanique quantique de la variation de densité électronique moléculaire induite par l'absorption d'un photon. Nos études récentes sur le sujet ont convergé vers la création d'un nouveau descripteur relatif à la topologie des états excités d'intérêt. Ce nouvel indice s'obtient par une évaluation numérique du recouvrement spatial entre les densités dites de détachement et d'attachement, où le détachement localise la zone de déplétion de densité électronique générée par l'absorption de lumière, tandis que l'attachement correspond physiquement à l'incrément de densité accumulée dans l'état excité. En plus de sa capacité à caractériser quantitativement le transfert de charge photoinduit, ce descripteur constitue un test diagnostic fiable de fonctionnelles d'échange-corrélation dans le cadre de la méthode TDDFT (Time-Dependent Density-Functional Theory). Une application de ce nouvel outil est la discrimination de candidats moléculaires potentiellement exploitables par des technologies basées sur l'absorption de la lumière.

Mots-Clés: Topologie, Etats Excités, TDDFT, Test Diagnostic, Chromophore



*Intervenant

†Auteur correspondant: thibaud.etienne@univ-lorraine.fr

Etude ab initio de molécules-aimants à base de dysprosium. Quid de l'influence de l'architecture supramoléculaire ?

Julie Jung *† , Kevin Bernot , Fabrice Pointillart , Olivier Cador , Boris Le Guennic

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Universite de Rennes 1 – Campus de Beaulieu - Bât. 10 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France

Depuis une dizaine d'années, les éléments 4f sont employés avec succès [1] pour la synthèse de molécules-aimants de type Single Molecule Magnet (SMM) ou Single Ion Magnet (SIM). Ces dernières sont caractérisées par une anisotropie magnétique fortement axiale, une barrière pour le renversement du moment magnétique allant d'une dizaine à une centaine de cm-1et une relaxation lente du moment magnétique. Ces propriétés sont liées à la coexistence du couplage spin-orbite et du champ de ligands [2]. Pour traiter efficacement ces effets, des approches de type CASSCF/PT2/RASSI-SO, basées sur la fonction d'onde, sont requises et ont même déjà fait leurs preuves [3].
Dans cette communication, nous présenterons deux systèmes de dysprosium [4] pour lesquels ces approches ont permis de clarifier l'origine du comportement magnétique en mettant en évidence l'effet de l'architecture supramoléculaire, et plus particulièrement le rôle joué par les hydrogènes 'mobiles' présents dans l'environnement plus ou moins proche du dysprosium (Figure). Cette corrélation a notamment pu être établie en mettant en regard les résultats théoriques et expérimentaux concernant les propriétés magnétiques (susceptibilité magnétique, aimantation), le spectre énergétique ainsi que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de ces complexes.

Mots-Clés: magnétisme moléculaire, ab initio, CASSCF, lanthanide, dysprosium

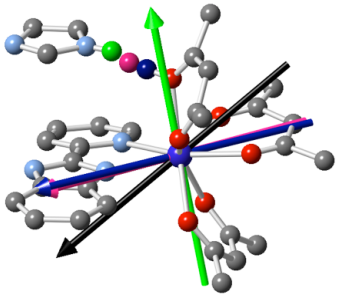


Figure : Orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)(4,5-bis(propyl-thio)tetrathiafulvalene-2-(2-pyridyl)benzimidazole) de dysprosium(III) en fonction de la position d'un hydrogène supramoléculaire 'mobile'. Les axes théoriques sont en vert, rose et bleu. La position correspondante de l'hydrogène est marquée par une sphère de même couleur. L'axe expérimental est en noir.

Références

[1] N. Ishikawa et al. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 8694-8695 ; R. Sessoli et al. Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2328-2341 ; D. N. Woodruff et al. Chem. Rev. 2013, 113, 5110-5148
[2] J. D. Rinehart et al. Chem. Sci. 2011, 2, 2078-2085
[3] L. F. Chibotaru et al. J. Chem. Phys. 2012, 137, 064112 ; T. T. da Cunha et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16332-16335 ; J. Jung et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2014 en presse
[4] G. Cosquer et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 69-82 ; X. Yi et al. Dalton Trans. 2013, 42, 6728-6731

*Intervenant
†Auteur correspondant: julie.jung@univ-rennes1.fr

Propriétés magnétiques de complexes sandwich de lanthanide

Hélène Bolvin *

Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques (LCPQ) – CNRS : UMR5626 – 118 route de Narbonne 31062 Toulouse cédex 4, France

Les complexes de lantahanide suscitent un intêrêt croissant en magnétisme moléculaire pour leurs propriétés de molécules aimants; due á la forte contribution orbitaire, ils possèdent un fort moment magnétique et une forte anisotropie. Afin d'augmenter la performance de ces propriétés, une meilleure connaissance des mécanismes microscopiques es nécessaire. Les points pour lesquels nos outils théoriques peuvent apporter des informations importantes son les suivants: (i) pour un seul centre métallique, quels sont les facteurs qui favorisent un état fondomental avec une anisotropie axiale, (ii) comment optimiser le couplage entre sites métalliques afin de permettre la construction d'édifices polynucléaires fortement magnétiques. En effet, le magnétisme de lanthanides est porté par les orbitales 4f de caractére semi-interne; leur interaction avec l'environnement est extrêment faible. La méthode SO-CASSCF est une méthode multidétermiantale que permet une description précise des molécules á couche ouverte avec un atome lourd.

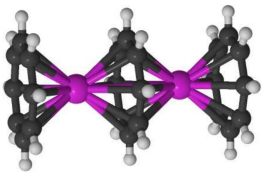


Figure 1 : Ce_2COT_3

Nous présenterons deux aspects de notre travail: un dimère de cerium présentant un couplage antiferromagnétique relativement important (J= -8 cm^1) (fig 1): nous avons déterminé toutes les caractéristiques magnétiques de ce dimère: les facteurs g du dimère selon les premiers principes (première détermination théorique de paramères RPE d'un dimère avec un nombre pair délectrons), couplage magnétique entre les deux métaux avec une méthode CI. L'analyse des résultats nous permet d'analyser le mécanisme du couplage: couplage direct entre orbitales 4f, transfert a travers les 5d vacants, superechange avec le ligand pontant.
Une série de monoméres sandwich. Selon l'atome central, le ligand et la distance , l'état fondamental peut présenter une anisotropie axiale ou dans le plan. Nous rationalison tous ce résultats en proposant un mécanisme combinant la théorie du champ cristallin et la thèorie du champ des ligands avec les oribitales 5d vancantes du lanthanide.

Mots-Clés: magnétisme moléculaire, lanthanides, théorie de la fonction d'onde

*Intervenant

Étude de complexes binucléaires d'aluminium par TD-DFT

Aurélien Moncomble * , Jean-Paul Cornard

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – CNRS : UMR8516, Université Lille I - Sciences et technologies – Bâtiment C5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

L'aluminium est l'un des métaux les plus présents dans le milieu naturel, en particulier sous forme d'aluminium (III). Ce cation métallique a une très forte affinité pour les molécules organiques présentes dans les sols et conduit à la formation de complexes qui modifient la spéciation du métal mais aussi le comportement des ligands dans leur milieu. Ceci explique l'intérêt de mieux comprendre les interactions Al(III)-molécules organiques représentatives des substances humiques.
Dans cette étude, nous nous intéressons à la chrysazine et à l'esculetine, deux ligands organiques multisites qui forment des complexes de stoechiométrie 1:1 mais aussi des complexes binucléaires en présence d'un excès d'aluminium (III).
Pour caractériser les interactions impliquées lors de la complexation, l'enregistrement de spectres UV-visible a été réalisé et les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par l'application de méthodes fondées sur la TD-DFT. Nous avons pu montrer que la nature des complexes binucléaires est très différente pour les deux molécules étudiées, ne faisant pas intervenir le même nombre de sites du ligand dans les deux cas.
Par ailleurs, une étude plus détaillée de la complexation de l'esculetine avec d'autres cations métalliques (cuivre (II) et plomb (II)) a montré que la nature de la liaison est très fortement ionique, ce qui a été confirmé par des grandeurs calculées au niveau des points critiques de liaison.

Mots-Clés: complexes, spectroscopie UV visible, structure électronique, TDDFT

*Intervenant

Generalized local-density approximation

Pierre-Francois Loos *

Australian National University (ANU) – The Australian National University Canberra ACT 0200 Australia, Australie

We will report recent progress on the construction of Generalized Local Density Approximations (GLDAs) for use in density-functional theory (DFT) calculations of electronic structure [1 – 3].
The GLDAs use both the one-electron Wigner-Seitz radius rs and a newly-defined two-electron parameter η (called the hole curvature) at each point in space. The GLDAs reduce to the well-known Local Density Approximation (LDA) when applied to the infinite homogeneous electron gas but, unlike the LDA, it is also exact for finite uniform electron gases (UEGs).
We will present a comprehensive study of these finite UEGs at high, intermediate and low densities using perturbation theory and quantum Monte Carlo (QMC) calculations. We show that the present GLDA functionals yield accurate estimates of the correlation energy for both weakly and strongly correlated systems [3 – 4].
We will also discuss the accuracy of the new functionals in applications to chemical problems [5], and compare our results with traditional LDA calculations, as well as traditional wavefunction approaches (HF, MP2, MP3, Full CI and QMC).

Mots-Clés: density, functional theory, quantum Monte Carlo, correlation energy

Références

[1] P. M. W. Gill and P.-F. Loos, Theor. Chem. Acc. 131, 1069 (2012)
[2] P.-F. Loos and P. M. W. Gill, J. Chem. Phys. 138, 164124 (2013);
[3] P.-F. Loos, C. J. Ball and P. M. W. Gill. J. Chem. Phys. 140 18A524 (2014).
[4] P.-F. Loos, Phys. Rev. A (submitted) arXiv:1403.5358v1.
[5] P.-F. Loos and P. M. W. Gill. J. Chem. Phys. (submitted)

*Intervenant

L'alliance DFT-DFT conceptuelle-QTAIM : un outil de choix pour l'étude des réactions chimiques

Vincent Tognetti *† , Laurent Joubert

Laboratoire COBRA – CNRS : UMR6014, Université de Rouen, INSA de Rouen – 1 rue Tesniere 76821 Mont St Aignan Cedex, France

L'étude théorique d'une réaction chimique comprend en général deux étapes. La première consiste en la détermination du mécanisme et peut être menée d'un point de vue statique ou dynamique. La seconde se concentre sur la rationalisation de ces résultats: il s'agit alors d'extraire de la quantité considérable d'informations obtenues les quelques descripteurs susceptibles de résumer la réactivité et de guider l'amélioration du procédé. En pratique, deux stratégies complémentaires sont envisageables: quantifier les caractéristiques des réactifs (nucléo/électrophilie...) et déterminer les interactions (liaisons faibles, répulsions stériques...) entre molécules contribuant à la stabilisation ou à la déstabilisation d'intermédiaires-clés.
Nous montrerons, au travers d'exemples récents de chimie organique [1 – 4], que la densité électronique est l'observable de choix pour mener à bien ces différentes tâches. La DFT permet en effet la détermination précise de la surface d'énergie potentielle, la DFT conceptuelle [5] la caractérisation de la réactivité des réactifs (notamment via le descripteur dual et ses évolutions [6, 7]) et la théorie Atoms in Molecules de Bader (QTAIM) [8] celle des interactions pertinentes (en particulier dans l'approche IQA [9] de Pendás) le long du chemin réactionnel. Cette combinaison DFT-DFT conceptuelle-QTAIM constitue, de notre point de vue, un cadre particulièrement adapté à l'étude théorique de réactions même complexes.

Mots-Clés: DFT, DFT conceptuelle, Atoms in molecules, réactivité chimique

Références

[1] Safár et al., Eur. J. Org. Chem. 28 (2012) 5498.
[2] Jouanno, Tognetti, Joubert, Sabot, Renard, Org. Lett. 15 (2013) 2530.
[3] Jouanno, Di Mascio, Tognetti, Joubert, Sabot, Renard, J. Org. Chem. 79 (2014) 1303.
[4] Tognetti, Joubert, BouzBouz, en préparation.
[5] Geerlings, De Proft, Langenaeker, Chem. Rev. 103 (2003) 1793.
[6] Morell, Grand, Toro-Labbé, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 205.
[7] Tognetti, Morell, Ayers, Joubert, Chermette, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 14465
[8] Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Oxford University Press: 1990.
[9] Pendás, Blanco, Francisco, J. Chem. Phys. 125 (2006) 184112.

*Intervenant
†Auteur correspondant: vincent.tognetti@univ-rouen.fr

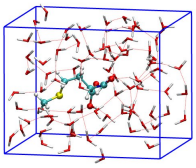
Free energy barrier for the N-formyl methionine self-activation in water

Aurélie Gouron *† , Rolf David , Hélène Jamet , Yannick Vallée , Anne Milet‡

Département de Chimie Moléculaire (DCM) – CNRS : UMR5250, Université Joseph Fourier - Grenoble I – 301, rue de la Chimie 38041 GRENOBLE CEDEX 9, France

Solvent effects are critical for studying chemical reactions. The methods used to describe these effects can be divided in three groups: dielectric continuum model, cluster-continuum model and explicit water molecules. The aim of this study is to evaluate the free energy barrier of the N-formyl methionine self-activation. This example was chosen for its possible implication in the synthesis of peptides in the prebiotic conditions, ie the primitive ocean [1].
Solvent effects are expected to play a key role for this reaction because it involves the formation of a hydroxyl ion. First, static QM calculations were performed in small clusters of water and a continuum of solvent. As expected, we show a large variation of the activation barrier depending on the number of water in the cluster. This variation is due to a too weak description of the solvation of the hydroxide ion formed during the reaction. So the system was solvated in a box of explicit water to ensure an accurate description of solvent effects.
Ab initio molecular dynamics studies were conducted to provide a better description of the reaction and a larger sampling. A protocol including complementary metadynamics and thermodynamics integration studies was proposed to overcome the rare events issue that cannot be explored by dynamics. This protocol provides a realistic description of the transition state and an accurate estimation of the activation barrier. Metadynamics allows a quick overview of the reaction path and an access to transition state structures without human intervention. It gives structures to perform thermodynamics integration, which provides a good estimation of the free energy of activation.

Mots-Clés: Free energy, reactivity in water, metadynamics, thermodynamics integration



Références

[1] Milet, A., Gouron, A., David, R., Jamet, H., & Vallee, Y. (2013, September). En route to life: The very step. In ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (Vol. 246)

*Intervenant
†Auteur correspondant: aurelie.gouron@ujf-grenoble.fr
‡Auteur correspondant: anne.milet@ujf-grenoble.fr

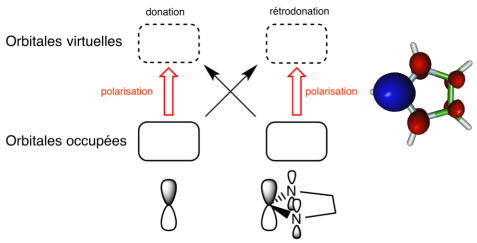
Analyse des interactions donneur-accepteur entre carbènes et acides de Lewis : un nouvel éclairage

Elixabete Rezabal * †, Gilles Frison ‡

Laboratoire de Chimie Moleculaire – Ecole Polytechnique de Palaiseau – Palaiseau Cedex, France

Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) ont été utilisés avec succès dans diverses applications, en tant qu'organocatalyseurs, du fait de leur nucléophilie, ou comme ligands de complexes organométalliques, puisqu'ils sont de bons donneurs σ. Depuis ces dernières années, leurs propriétés π sont également exploitées, notamment pour la formation de complexe avec des métaux de transition (TM). La basicité ou l'acidité π des NHCs est fonction de la structure électronique du métal, et peut faire varier ses propriétés catalytiques. La nature et l'évolution de ces propriétés en fonction de la nature du NHC restent cependant largement inexplorées.
Grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des outils récents d'analyse des énergies de liaison (EDA, ETS-NOCV), les interactions π peuvent être isolées de l'interaction totale entre le NHC et le site de coordination. Il a été observé que les complexes de TM montrent à la fois de la donation et de la rétrodonation π, dont les proportions changent avec le nombre d'électrons d du centre métallique. Poursuivant une compréhension plus détaillée de l'interaction π, nous avons sélectionné des sites de coordination du NHC permettant de séparer les différentes contributions π.
Au cours de cette présentation, nous montrerons que celles-ci incluent non seulement la donation et la rétrodonation nette π entre le NHC et le site de coordination, mais aussi la polarisation des fragments, cette dernière étant non négligeable. Nous montrerons également comment l'intensité de ces interactions change en fonction de la nature du NHC et du site de coordination.
Ces résultats sont ainsi non seulement une contribution visant à l'amélioration des propriétés catalytiques des complexes TM-NHC, mais aussi un nouvel éclairage sur les techniques de modélisation utilisées pour étudier les interactions métal-ligand.

Mots-Clés: carbènes N hétérocycliques, DFT, EDA, ETS, NOCV, donation, rétrodonation



Références

[1] J. C. Bernhammer, G. Frison, H. V. Huynh, Chem. Eur. J. 2013, 19, 12892

*Intervenant
†Auteur correspondant: elixabete.rezabal@dcmr.polytechnique.fr
‡Auteur correspondant: gilles.frison@polytechnique.edu

Étude DFT des mécanismes d'incompatibilités chimiques impliquant le nitrate d'ammonium

Stefania Cagnina * [1], Patricia Rotureau [2], Guillaume Fayet [2], Carlo Adamo† [3]

[1] Institut de Recherche Chimie Paris CNRS Chimie Paris-Tech – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Institut National l'Environnement Industriel et des Risques – France
[2] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques – Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques – France
[3] Institut de Recherche Chimie Paris CNRS Chimie Paris-Tech – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – France

La maîtrise du risque chimique dans l'environnement industriel nécessite une identification rapide et précise des problèmes d'incompatibilité pouvant exister lors du contact de deux substances chimiques. Cette identification s'effectue, jusqu'à présent, par des essais de DSC (Differential Scanning Calorimetry) et les résultats sont rassemblés dans les fiches de données de sécurité de chaque produit et dans des tables d'incompatibilité. Un grand nombre de tables d'incompatibilité existent dans la littérature mais les informations contenues sont limitées et ne permettent pas d'identifier et comprendre la relation cause-effet d'une incompatibilité entre deux substances. C'est pour cette raison que la prédiction a priori de la réactivité entre deux molécules par modélisation moléculaire devient un important outil complémentaire. Les travaux présentés portent sur la compréhension des mécanismes d'incompatibilités chimiques impliquant le nitrate d'ammonium à l'aide de la modélisation moléculaire. Une étude théorique approfondie, basée sur des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) visant à identifier les chemins réactionnels, les produits formés ainsi que la chaleur dégagée par les réactions a été menée. Un benchmark préliminaire a été réalisé pour définir la méthode DFT (fonctionnelle d'échange et de corrélation/bases) la plus appropriée pour la description du système de réaction. Après avoir caractérisé le mécanisme redicalaire de décomposition du nitrate d'ammonium seul en phase gaz, la réactivité du mélange nitrate d'ammonium-dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), une voie explorée dans l'analyse de l'accident de l'usine AZF (Toulouse 2001) a été étudiée.

Mots-Clés: DFT, incompatibilité chimique, nitrate d'ammonium

*Intervenant
†Auteur correspondant:

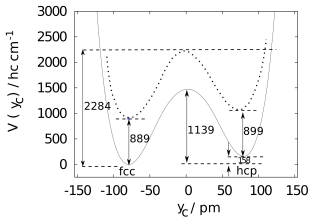
Dynamique quantique de diffusion latérale d'hydrogène sur Pd(111)

Thiago Firmino * , Roberto Marquardt

Faculté de Chimie de l'Université de Strasbourg (LCQ) – université de Strasbourg – Laboratoire de Chimie Quantique - Institut de Chimie UMR 7177 UDS/CNRS 1, rue Blaise Pascal CS90032 67081 Strasbourg CEDEX, France

Lors de l'étude de l'adsorption dissociative sur les surfaces métalliques il est intéressant de détailler comment les molécules diffusent sur les surfaces pour y réagir entre elles. Il n'y a pas beaucoup de techniques expérimentales capables de détailler le mécanisme de la diffusion latérale d'atomes ou de molécules sur une surface. l n'y a pas beaucoup de techniques expérimentales capables de détailler le mécanisme de la diffusion latérale d'atomes ou de molécules sur une surface. Des études réalisées par spectroscopie Spin-Echo 3He [1] de la diffusion de CO sur Cu(001) ont montrés que selon les directions $< 110 >$ et $< 100 >$ il y a une dépendance oscillatoire de l'élargissement quasi-élastique du facteur de structure dynamique en fonction du transfert de quantité de mouvement. Cela a été modélisé par un mécanisme appelé diffusion par saut, qui relève de la mécanique classique. De ce modèle il a été conclut que la relation entre les énergies de barrières des sites "hollow" et "bridge" est environ 1. Cependant ce résultat n'est pas en accord avec les données actuelles disponibles à partir de calculs de structures électronique [2]. Nous voulons montrer qu'un traitement quantique de la diffusion pourra expliquer les données expérimentales et en même temps garder l'accord avec les calculs de structure électronique.

Mots-Clés: adsorption dissociative, diffusion quantique, MCTDH, états propres, Résonance de Fermi



Coupe unidimensionnelle de la surface d'énergie potentielle (SEP) le long de y_c, quand x_c vaut 137,5 pm. La courbe pointillée représente le premier canal adiabatique quand on ajoute l'EPZ des coordonnées autres que celles montrées.

Références

[1] G. Alexandrowicz, A. P. Jardine, P. Fouquet, S. Dworski, W. Allison, and J. Ellis, Phys. Rev. Lett., 93, 156103 (2004).

[2] R. Marquardt, F. Cuvelier, R. Olsen, E. Baerends, J. Tremblay, and P. Saalfrank, J. Chem. Phys., 132 (2010)

*Intervenant

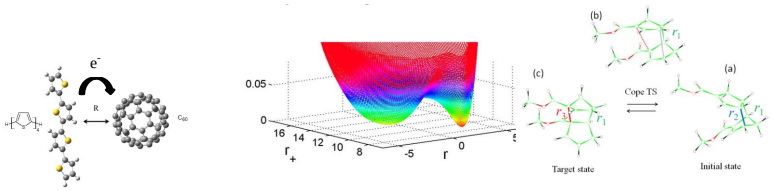
Dynamique et contrôle de systèmes quantiques ouverts : Transfert de charge à une hétérojonction et contrôle d'une isomérisation

Aurélie Chenel * [1], Michèle Desouter-Lecomte† , Christoph Meier‡

[1] Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

L'étude des effets quantiques, comme les cohérences quantiques, et leur exploitation en contrôle par pulse laser est encore un défi numérique pour les grands systèmes. Pour réduire la dimensionnalité du problème, la dynamique dissipative se focalise sur un sous-espace quantique couplé à un bain thermique d'oscillateurs harmoniques. L'outil essentiel est la densité spectrale du bain, qui contient toutes les informations sur le bain.
Plusieurs stratégies complémentaires existent. Nous adoptons une équation maîtresse non-markovienne pour l'évolution de la matrice densité associée au système quantique. Cette approche, proposée par Meier and Tannor [1], est perturbative en fonction du couplage système-bain, mais pas en fonction de l'interaction avec un champ laser. Le but est de confronter cette méthodologie à des systèmes calibrés par des calculs ab initio.
Une première étude porte sur la modélisation du transfert d'électron ultrarapide à une jonction oligothiophène-fullerène, présente dans des cellules photovoltaïques organiques. L'utilisation de la représentation par un oscillateur brownien du modèle spin-boson[2] permet de contourner la limitation du régime perturbatif (Figure 1).
La méthode de dynamique quantique décrite ci-dessus est ensuite combinée à la théorie du contrôle optimal (OCT), pour être appliquée au contrôle d'une isomérisation, le réarrangement de Cope, dans le contexte des réactions de Diels-Alder (Figure2).
Nous montrons qu'inclure la dissipation dès l'étape d'optimisation du champ permet à l'algorithme de contrôle de contrer la décohérence induite par l'environnement et conduit à un meilleur rendement [3, 4].

Mots-Clés: dynamique dissipative, contrôle optimal, hétérojonction, réarrangement de Cope



Références

[1] C. Meier, D.J. Tannor, J. Chem. Phys. 111, 3365 (1999)
[2] A. Chenel, E. Mangaud, I. Burghardt, C. Meier and M. Desouter-Lecomte, J. Chem. Phys. 140, 044104 (2014)

*Intervenant
†Auteur correspondant: michele.desouter-lecomte@u-psud.fr
‡Auteur correspondant: chris@irsamc.ups-tlse.fr

[3]. A. Chenel, G. Dive, C. Meier and M. Desouter-Lecomte, J. Phys. Chem. A 116, 11273 (2012)
[4]. G. Dive, R. Robiette, A. Chenel, M. Ndong, C. Meier and M. Desouter-Lecomte, Theor. Chem. Acc. 131, 1236 (2012)

Coupled electron-nuclear dynamics following photoionisation of benzenes

Morgane Vacher * [1], David Mendive-Tapia , Jan Meisner , Michael Bearpark , Michael Robb

[1] Department of Chemistry, Imperial College London – Royaume-Uni

Photoionisation can create a coherent superposition of electronic states and therefore initiates electronic dynamics in atoms and molecules. Observing and controlling this experimentally is a target of attosecond spectroscopy.
Theoretical studies of pure electron dynamics at a fixed nuclear geometry have demonstrated oscillatory charge migration. Using a CASSCF implementation of the Ehrenfest method, we can study the evolution of a non-stationary electronic wavefunction where the nuclei are allowed to move. The method has been used to investigate dynamics upon ionisation of small organic molecules. We choose benzene as a prototype because ionising the neutral species leads to a Jahn-Teller degeneracy between ground and first excited states of the cation.
In all of our calculations, the initial geometry is the equilibrium geometry of the neutral species. The simulations were initially started with equal populations of ground and first excited states, with no deliberate relative phase between them. With nuclei fixed, there is no electron dynamics in this case. However, if we add substituents that break symmetry but do not radically alter the electronic structure, we see charge migration.
We systematically investigated the effect of changing the relative amplitudes and phases in the initial superposition of electronic states. By controlling the initial electronic conditions, we can control the subsequent initial nuclear motion. For example, relative real phase allows us to predict which minimum on the ground state potential energy surface we decay towards; complex phase can be chosen such that the system remains with the degenerate intersection space for at least 5 fs.
Our calculations have explicitly shown how changing the initial electronic wavefunction can control nuclear dynamics for an ionised molecule where multiple electronic states are close in energy. For benzene cation we have also been able to show how chemical substitution affects the outcome of the electronic dynamics.

Mots-Clés: electron dynamics, nuclear dynamics, Ehrenfest method, charge migration

*Intervenant

L'absence de détection de HeH^+ est-elle due à sa destruction par H_2 ?

Eléonore Zicler * , Olivier Parisel

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

L'hélium a beau être omniprésent et être le deuxième élément le plus abondant de l'univers après l'hydrogène, avec une abondance relative de He/H $\sim$ 1/10, il n'a jamais été observé sous une autre forme que celle d'un atome neutre. Puisque l'hélium est un gaz noble, les raisons de sa non-observation au sein d'un édifice moléculaire neutre sont compréhensibles, mais cela est plus surprenant pour des espèces chargées positivement comme HeH^+ qui est un ion diatomique stable et dont la signature spectrale est bien connue en laboratoire.
Cette étude a pour but de trouver une raison chimique à la non-observation de HeH^+ dans le milieu interstellaire (MIS). Une des causes supposées de cette absence de détection, à savoir la destruction de HeH^+ par l'hydrogène moléculaire, selon la réaction : $HeH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + He$, est donc présentée ici.
Le traitement théorique de ce problème a consisté en la réalisation de calculs d'interaction de configurations avec un espace actif complet suivis par un traitement de perturbation au second ordre (CASPT2)[1] afin d'obtenir une hypersurface de potentiel de haute précision. Les taux de réaction déduits permettent de montrer sans aucune ambiguïté qu'il est impossible d'observer HeH^+ dans le MIS.
Nous suggérons cependant un endroit où il serait possible de détecter HeH^+ dans l'espace, i.e. au sein d'une coquille formée de H_2 se trouvant à l'intérieur de la nébuleuse NGC 7027[2], espace privilégié où soit H_2 ne s'est pas encore formé soit H_2 a déjà été détruit.

Mots-Clés: Helium, Astrochimie, Méthodes ab, initio, Réactivité

Références

[1]. Molcas 7.4: F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å Malmqvist, P. Neogrády, T.B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, J. Comput. Chem 2010, 31, 224

[2]. P. Cox, P. J. Huggins, J.-P. Maillard et al. Astron. Astrophys. 2002, 384, 603

*Intervenant

Simulations multi-échelles de la réactivité en phase gazeuse induite par activation collisionnelle

Riccardo Spezia *

Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (CNRS - UMR 8587) – CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne, CEA – Bât. Mapertuis 1e étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

En couplant les simulations de dynamique moléculaire QM+MM de collisions reproduisant les expériences de spectrométrie de masse dite tandem (MS/MS), avec la théorie RRKM de la réactivité unimoléculaire, nous pouvons étudier les différentes échelles temporelles de réactivité en phase gazeuse. En particulier, la dynamique moléculaire directe est capable de traiter des phénomènes à l'échelle de la pico-seconde quand la théorie RRKM peut traiter des phénomènes à l'échelle nano- et/ou micro-seconde.
La réactivité des cations di-chargés est prise en exemple. Ces ions peuvent être stabilisés en phase gazeuse et après collisions dissocier selon deux mécanismes en compétition : (i) séparation de charge (" explosion coulombienne ") qui induit la formation de deux cations mono-chargés et (ii) perte d'une molécule neutre, faisant apparaître une nouvelle espèce doublement chargée.
Nous avons étudié la réactivité des complexes $[Ca(urea)]_2^+$, $[Ca(formamide)]_2^+$ et $[Sr(formamide)]_2^+$.
Les simulations QM+MM (QM = MP2 et DFT) des collisions avec un gaz inerte nous ont donné d'abord la réactivité à l'échelle de la picoseconde. Les fragmentations observées ont fourni les détails sur les mécanismes de fragmentation pour chaque chemin réactionnel. En particulier, la perte d'une molécule neutre semble provenir de mécanismes non statistiques.
Ensuite, nous avons intégré les informations du transfert d'énergie après collisions non réactives dans la théorie statistique RRKM pour comprendre la réactivité à l'échelle nano- et microseconde.

Mots-Clés: Dynamique moléculaire, réactivité chimique, RRKM, QM+MM

Références

R.Spezia, A.Cimas, M.-P.Gaigeot, J.-Y.Salpin, K.Song and W.L.Hase. Collision Induced Dissociation of Doubly-charged Ions: Coulomb Explosion vs Neutral Loss in $[Ca(urea)]_2^+$ Gas Phase Unimolecular Reactivity via Chemical Dynamics Simulations. Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 11724 - 11736 (2012).
A.Martin-Somer, M.-P.Gaigeot, M.Yanez and R.Spezia. RRKM study and DFT assessment for gas-phase fragmentation of formamide-M_2^+ (M=Ca, Sr). Soumis
A.Martin-Somer, M.-P.Gaigeot, M.Yanez and R.Spezia. Chemical dynamics simulations for CID reactivity of formamide-M_2^+ (M=Ca, Sr). En préparation

*Intervenant

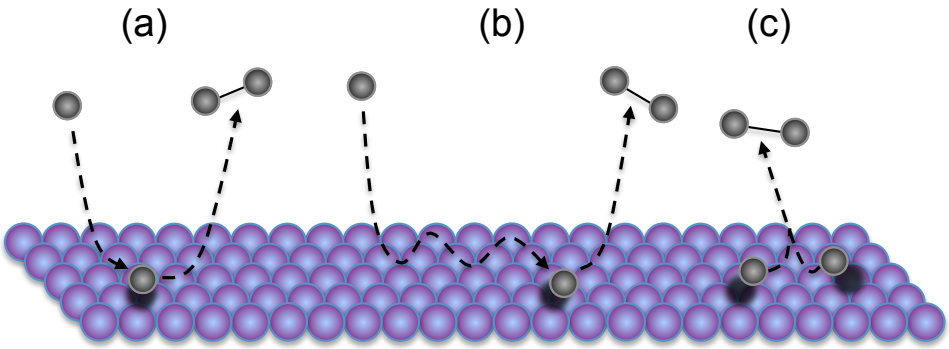
Etude théorique de la dynamique d'abstraction de l'hydrogène sur des surfaces de tungstène

Rémi Pétuya *† [1], Pascal Larrégaray [1], Cédric Crespos [1], Fabio Busnengo [2], Alejandra Martinez [2]

[1] Institut des Sciences Moléculaires (ISM) – CNRS : UMR5255, Université de Bordeaux (Bordeaux, France) – Bâtiment A 12 351 cours de la Libération 33405 TALENCE CEDEX, France
[2] Instituto de Fisica Rosario (IFIR) – Ocampo y Esmeralda, Rosario (2000), Argentine

La compréhension intime des processus élémentaires hétérogènes tels que l'adsorption, la désorption ou encore la recombinaison est un thème majeur de la physico-chimie des surfaces. Ces dernières années, l'augmentation considérable de la puissance informatique a permis une description théorique toujours plus détaillée de la dynamique de ces actes chimiques à partir des principes fondamentaux de la physique (approches ab initio). En particulier, nous nous intéressons à la dynamique des collisions, réactives ou non, d'atomes et de molécules diatomiques avec des surfaces métalliques. Notre approche consiste à décrire, dans un premier temps, les interactions atome/molécule-surface par la construction de surfaces d'énergie potentielle globale reposant sur des calculs de structure électronique (ici théorie de la fonctionnelle densité, DFT) pour ensuite simuler le mouvement des atomes dans le formalisme classique. Cette démarche est ici utilisée pour rationaliser la réaction d'abstraction, par l'hydrogène atomique, d'atomes d'hydrogène chimisorbés sur les surfaces de tungstène - W(100) et W(110) -, systèmes chimiques pertinents pour la compréhension de l'interaction plasma/paroi dans les technologies de fusion thermonucléaire. Après avoir détaillé la réaction dite de " Eley-Rideal (ER) " —formation de H_2 par abstraction directe d'un adsorbat par un atome de la phase gazeuse—, nous nous pencherons sur les processus dits " d'atomes chauds " —recombinaison après diffusion hyperthermique sur la surface— pour lesquels la prise en compte de la couverture en atomes préalablement chimisorbés est nécessaire.

Mots-Clés: gaz, surface, recombinaison, Eley-Rideal, hot, atom, hydrogène



*Intervenant
†Auteur correspondant: remipetuya@gmail.com

Développement théorique du potentiel des batteries Lithium-ions

Matthieu Saubanere *† [1,2], Mouna Ben Yahia [1,2], Sebastien Lebegue [2,3], Marie-Liesse Doublet‡ [1,2]

[1] ICG Montpellier – Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc – France
[2] Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) – CNRS : UMR3459 – France
[3] Institut Jean Barriol – Université de Lorraine – France

Depuis plus de 10 ans, d'intenses efforts ont été déployés pour augmenter la quantité d'énergie stockable par une batterie Lithium-ion. Pour cela, il faut soit augmenter le potentiel, soit augmenter la capacité du matériaux de cathode. Si les définitions du potentiel et de la capacité sont en théorie simples, il n'est pas évident en pratique de les contrôler. En particulier la littérature montre que l'augmentation de l'un se fait souvent au détriment de l'autre.
Depuis 1997 et l'introduction par J. B. Goodenough du concept d'effet inductif, il n'y a pas eu de nouveaux apports théoriques pour guider les expérimentateurs dans leur recherche de nouveaux matériaux. De plus, l'existence d'autres mécanismes permettant d'augmenter le potentiel ont été mis en évidence expérimentalement.
Nous proposons une approche théorique qui rationalise les différentes contributions au potentiel, prenant en compte tant les contributions courtes portées ou intra-orbitalaires (champs de ligand, corrélation électron-électron) que les contributions électrostatiques longue portées. En particulier, ces dernières sont responsables des différences de potentiel observées entre les phases ayant des mêmes champ de ligands comme par exemple dans le cas des $LiFeSO_4F$ tavorite-triplite.
Cette démarche est testée avec succès sur un jeu de différents matériaux d'électrode connus.
Nous pensons qu'une telle approche est nécessaire dans l'optique de développer des matériaux d'électrode plus performants.

Mots-Clés: batteries, Lithium, potentiel

*Intervenant
†Auteur correspondant: matthieu.saubanere@univ-montp2.fr
‡Auteur correspondant: Marie-Liesse.Doublet@univ-montp2.fr

Description d'un transfert d'hydrure en transferts d'électron et d'hydrogène dans la protéine EmoB

Natacha Gillet *† [1,2], Isabelle Demachy [1], Vicent Moliner [2], Bernard Lévy [1], Aurélien De La Lande [1]

[1] Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France
[2] Departament de Quimica Fisica i Analitica – Universitat Jaume I, 12071 Castellon de la Plana, Espagne

Les mécanismes de transfert d'hydrure se retrouvent dans de nombreux processus enzymatiques. Des cofacteurs organiques, de type flavines ou nicotinamides, jouent communément le rôle de donneur ou d'accepteur d'hydrure lors de réactions d'oxydo-réduction. Toutefois, le terme "transfert d'hydrure" correspond à un large panel de mécanismes (séquentiels, concertés...) dans lesquels les différents transferts de proton, d'hydrogène ou d'électron sont plus ou moins couplés. Nous nous sommes intéressés dans cette étude au transfert d'hydrure entre deux flavines au sein de la FMN:FMN oxydoréductase EmoB. Cette protéine intervient dans le processus de dégradation de l'EDTA dans des bactéries Mesorhizobium en produisant des flavines réduites utilisées par la suite par l'enzyme EmoA. Nous avons souhaité découper le transfert d'hydrure en transfert d'hydrogène et d'un électron à l'aide de simulations numériques. La DFT contrainte, implémentée dans le programme deMon2K, permet de définir des états quasi-diabatiques en contraignant la répartition des charges sur une ou plusieurs molécule(s). Le transfert d'électron peut alors être étudié dans le cadre de la théorie de Marcus à différentes étapes du transfert d'hydrogène. Afin de pouvoir prendre en compte la dynamique de l'environnement protéique, des simulations de dynamiques moléculaires suivant un schéma cDFT/MM ont été réalisées : un champ de force adapté aux différents états d'oxydation et de protonation des flavines a été paramétré à l'aide d'optimisations cDFT/MM puis utilisé au cours de longues dynamiques classiques ($>$ 100 ns) sur chaque état quasi-diabatique du système. L'énergie est ensuite réévaluée au niveau cDFT/MM. Nous pouvons ainsi dessiner des courbes de type Marcus pour le transfert d'électron au cours du transfert d'hydrogène et dans différents milieux : protéique ou aqueux. Les contributions de l'environnement aux énergies libres de réaction et de réorganisation sont également déterminées afin de mieux comprendre le rôle de la protéine dans le couplage des transferts d'hydrogène et d'électron.

Mots-Clés: transfert d'hydrure, protéine, QM/MM, DFT contrainte, courbe de Marcus

*Intervenant
†Auteur correspondant: natacha.gillet@u-psud.fr

Are proteins thermal and mechanical stability two faces of the same phenomenon?

Guillaume Stirnemann *

IBPC – CNRS : UPR9080 – France

Single-molecule force-spectroscopies are remarkable tools for studying protein folding and unfolding. However it is legitimate to wonder whether the explored pathways differ or not from that traditionally explored via chemical or thermal denaturation, especially because the experimental reaction coordinates are very different. Here we address the following questions: how well do proteins that are very stable upon thermal denaturation resist under force? Are the same mechanisms involved for both types of stability?
Our paradigm system is a small, ~70-residue protein, cold-shock, that is present in thermophilic organisms and that has a very high melting temperature. We compare it to one of its mesophilic counterpart, which is not stable at high temperatures. Both thermal and mechanical stabilities are investigated with all-atom molecular dynamics simulations in explicit solvent.
To verify the ability of our models to reproduce the experimental shift in the melting temperature of both protein homologues, we have implemented an enhanced-sampling algorithm (REST2) based on an Hamiltonian exchange scheme, into a publicly available simulation code (NAMD2). This allows us to explore the proteins' free-energy landscape over a wide range of temperature much faster than would be obtained using unperturbed simulations. We can therefore gain access to key information concerning the protein thermal folding and unfolding pathways and the associated mechanisms.
The proteins mechanical stability is investigated using constant-force steered molecular-dynamics. In agreement with experimental data, we find that the typical unfolding force of the both variants are non-negligible but significantly lower than that of well-characterized mechanically stable proteins. Our results suggest that thermal stability does not guarantee a mechanical one (whereas the opposite seems to be true, i.e., proteins that are very stable upon force are also thermostable) and that the associated mechanisms, of which our simulations provide extensive details, are very different in nature.

Mots-Clés: steered molecular dynamics, thermostability, mechanical stability, Hamiltonian exchange

*Intervenant

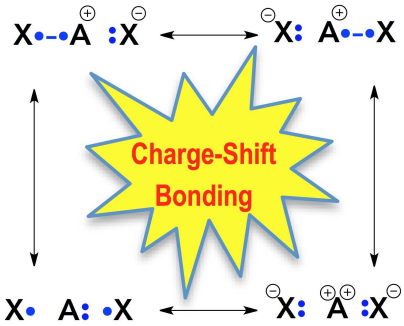
Un modèle Valence Bond de l'hypervalence

Braïda Benoît *

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Une molécule est appelée hypervalente lorsque, dans une description à l'aide d'une unique structure de Lewis, l'un de ses atomes est apparemment impliqué dans un nombre de liaison supérieur à ce que sa valence autorise. Plusieurs modèles qualitatifs ou semi-quantitatifs ont été proposés pour rationaliser l'existence de tels systèmes, dont le modèle de Rundle-Pimmentel, de type Orbitales Moléculaires (OM), adapté aux hypervalents à 4 électrons délocalisés sur 3 centres (3c–4e). Plus récemment, Dunning a également proposé un modèle semi-quantitatif appelé " Recoupled–Pair Bonding ".
Lors de cette présentation un modèle de l'hypervalence fondé sur la théorie Valence Bond (VB) sera présenté, et appliqué à un ensemble de molécules prototypes : XeF_2, SF_4, PF_5, and ClF_3, ainsi que les précurseurs SF ($^4\Sigma^-$ state) et SF_2 ($^3B_1$ state) de SF_4. Ce modèle émerge et est à la fois supporté par des calculs VB de haut niveau (méthodes BOVB et VB-QMC), ce qui en fait le premier modèle garantissant que l'image qualitative proposée englobe bien la physique de ces systèmes. Il en ressort que l'ensemble des hypervalents de type 3c–4e peuvent être décrits par 4 structures de Lewis et stabilisés par résonance de type " charge-shift ". Ce modèle est également prédictif, permettant a priori d'identifier les systèmes hypervalents potentiellement stable et instables. Le lien avec les modèles de Rundle-Pimmentel et de Dunning sera également précisé.

Mots-Clés: Hypervalence, Valence Bond, méthodes interprétatives



Références

[1] Braïda, B.; Hiberty, P. C. Nat. Chem. 2013, 5, 417-422.
[2] Braïda B.; Ribeyre T. et Hiberty P. C. Chem. Eur. J. accepté

*Intervenant

Ugi type reactions: a never ending source of innovation

Romain Ramozzi *† [1,2], Paul Fleurat-Lessard [2,3], Laurence Grimaud [4], Laurent El Kaïm [5], Nicolas Chéron [2,6]

[1] Fukui Institute for Fundamental Chemistry - Kyoto University (FIFC) – Takano-Nishihiraki 34-4, Sakyou-ku, Kyoto 606-8103, Japan, Japon
[2] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[3] Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) – Université de Bourgogne, CNRS : UMR6302 – 9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 Dijon Cedex, France
[4] Département de Chimie (ENS) – ECOLE NORMALE SUPERIEURE - ENS, CNRS : UMR8640 – 14 rue Lhomond, 75005 Paris, France
[5] Unité de Chimie et Procédés (UCP) – ENSTA ParisTech – 828, Boulevard des maréchaux 91732 Palaiseau CEDEX, France
[6] Department of Chemistry and Chemical Biology – Havard Univsersity, 12 Oxford street, Cambridge, MA 02138, USA, États-Unis

The Ugi coupling is one of the most famous and most efficient multicomponent reaction. At a time of environmental concerns, steps and atom economy, absence of side products (excepted water) promoted this reaction to a tremendous essort during the last decade.
A few years ago, a variant of the Ugi reaction, called the Ugi-Smiles reaction, has been proposed by El Kaïm and Grimaud.[1] This coupling involves an aldehyde, an amine, an isocyanide and an activated phenol. Firstly proposed with a 2-nitrophenol, many phenol derivatives were successfully used but their choice was mainly dictated by their previous use in Smiles rearrangements. Recently, the mechanism was theoretically investigated by DFT.[2] The good correlation between yields and calculated activation energies led us to envision DFT simulations as a predictive tool to discover new partners for this coupling.
The present study is focused on halogenophenols and nitrosophenols as potential candidates for this four components reaction. Halogenophenols, as predicted, led to the corresponding aryl-imidates, as the corresponding energy barrier for the Smiles rearrangement is too high to proceed. After predicting nitrosophenols as good candidates, they were successfully tested for the Ugi-Smiles coupling. While no precedent of Smiles rearrangement involving a nitroso group was published, DFT calculations of the energy barriers for the nitroso group motivated the synthesis of the corresponding Ugi adduct and to propose a new synthesis for benzimidazoles.[3]

Mots-Clés: Ugi, Smiles, DFT, prediction, nitrosophenol

Références

[1] Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7961–7964.
[2] a) J. Org. Chem., 2012, 77(3), 1361-1366; b) J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 8085-8042.
[3] Chem. Eur. J., 2014, accepted

*Intervenant
†Auteur correspondant: romain.ramozzi@gmail.com

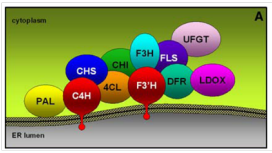
Stratégies théoriques pour l'étude d'un métabolon impliqué dans la biosynthèse des flavonoïdes

Julien Diharce * , Sébastien Fiorucci , Jérôme Golebiowski , Serge Antonczak†

Institut de Chimie de Nice (ICN) – CNRS : UMR7272, Université Nice Sophia Antipolis [UNS], Université Nice Sophia Antipolis (UNS) – Faculté des Sciences Parc Valrose 28 Avenue Valrose 06108 Nice cedex 2, France

Dans tous les systèmes vivants, la concentration des entités biologiques fonctionnelles (protéines, enzymes, peptides...) est très élevée. Les phénomènes de diffusion peuvent provoquer leur mise en contact, induisant l'apparition d'ensembles structurellement complexes, pouvant exister suffisamment longtemps pour permettre l'émergence de nouveaux systèmes fonctionnels.
Il est désormais reconnu que la création de tels complexes, appelés métabolons, constitue le cœur des mécanismes impliqués dans la biosynthèse de molécules naturelles. Le produit d'une réaction enzymatique devient le substrat de l'enzyme suivante en faisant simplement un "saut" d'un site actif à l'autre, diminuant grandement les temps de diffusion lors du processus global ainsi que l'énergie perdue lors des phénomènes de désolvatation. L'effet catalytique général est ainsi optimisé. De récents travaux mettent en avant la formation d'un tel complexe supramoléculaire, composé d'enzymes en interaction, et impliqué dans la production de flavonoïdes, molécules naturelles antioxydantes dont font partie les anthocyanes et les proanthocyanidines.
Notre but est de simuler les différents phénomènes qui ont lieu au sein de ce complexe : les transformations chimiques, l'entrée/sortie des substrats/produits dans les sites actifs, le transfert de composé d'une enzyme à l'autre... De nombreuses méthodes théoriques ont été utilisées pour résoudre les mécanismes et les interactions à différents niveaux de complexité. Des méthodes de docking protéine-protéine nous permettent de reconstruire la structure des complexes multi-enzymatiques tandis que des procédures de dynamique moléculaire permettent une description fine des interactions entre substrat, cofacteur et enzyme. Enfin, des méthodes de QM/MM sont employées pour la caractérisation des mécanismes enzymatiques.
Nous présenterons ainsi nos résultats impliquant trois enzymes intervenant dans la biosynthèse des flavonoïdes : la dihydroflavonol-4-reductase (DFR), la leucoanthocyanidin reductase (LAR) et la flavonoïde-3'-hydroxylase (F3'H). Sera détaillé un premier modèle de complexe supra-enzymatique mettant en jeu ces trois enzymes, ainsi qu'une première analyse des propriétés d'un tel assemblage moléculaire.

Mots-Clés: QM/MM, Docking protéine, protéine, Dynamique Moléculaire, Métabolon: Flavonoïdes



*Intervenant
†Auteur correspondant: Serge.Antonczak@unice.fr

Prix Gaston Berthier

Interactions Non-Covalentes dans la Chimie des Polyphénols

Florent Di Meo [‡§ 1], Juan-Carlos Sancho-García [2], Imène Bayach [3], Mathieu Linares [1], Gabin Fabre [3], Patrick Norman [1], Patrick Trouillas [4,5]

[1] Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) – Linköping University SE-58183 Linköping, Suède

[2] Departamento de Química Física, University of Alicante – Campus de Sant Vicent del Raspeig. Ap. Correos 99 03080 ALICANTE, Espagne

[3] Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) – Université de Limoges : EA1069 – Faculté des Sciences et Techniques 123, Avenue Albert Thomas 87060 LIMOGES Cedex, France

[4] Pharmacologie des immunosuppresseurs et de la transplantation (UMR-S850) – Inserm : U850, Université de Limoges, GEIST : Génomique, Environnement, Immunité, Santé, Thérapeutique : FR3503 – Faculté de médecine 2, rue du docteur Marcland 87025 LIMOGES CEDEX 1, France

[5] Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University of Olomouc – tr. 17 listopadu, 771 46 Olomouc, Czech Republic, République Tchèque

La Nature est une source intarissable de composés originaux présentant une large gamme de propriétés chimiques, optiques et biologiques. Les polyphénols, en particulier, possèdent de nombreuses activités biologiques (e.g., antioxydants, absorption des UVs) et des propriétés organoleptiques des (e.g., pigmentation du vin, des fruits et des légumes). La compréhension de leurs propriétés physico-chimiques est capitale pour contrôler et améliorer leurs activités.

De part leur caractère p-conjugué et la présence de nombreuses fonctions OH, les composés phénoliques sont particulièrement enclin à se lier de façon non-covalente avec leur environnement. Ces interactions principalement dispersives ou de type liaisons-hydrogène modifient significativement leurs propriétés physico-chimiques. Le travail proposé ici donne une description théorique de l'impact des interactions non-covalentes sur les propriétés optiques et la réactivité des polyphénols.

Le rôle des interactions non-covalentes dans la modulation de la couleur par le phénomène de copigmentation est élucidé en combinant la DFT-Dispersive et les fonctionnelles RSH (range-separated hybrid). Différents formalismes de DFT corrigés pour décrire proprement la dispersion ont également été testés (DFT-D2, DFT-D3, DFT-NL) en comparant les résultats avec (i) des méthodes post-HF, (ii) des simulations en dynamique moléculaire et (iii) l'expérience. Différents types de solvants (PCM, SS-PCM, PE-QM/MM) sont également évalués sur les propriétés d'absorption UV/Vis.

Les mécanismes oxydatifs des polyphénols sont également étudiés. La cinétique du piégeage des radicaux libres par transfert d'atome d'hydrogène est décrite et évaluée à l'aide de différents protocoles théoriques selon le type de mécanisme. La compétition entre le transfert d'atome et d'électron est alors discutée. Enfin, la formation des oligomères de stilbenoïdes initiée par un processus oxydatif est étudiée, soulignant le rôle capital de l'empilement $\pi - \pi$ dans la régio- et la stéréo-sélectivité de ces réactions.

Mots-Clés: DFT (dispersive), polyphenols, π stacking, absortion UV/Visible, piegage des radicaux libres

[‡]Intervenant

[§]Auteur correspondant: flodi20@ifm.liu.se

Séances Poster

Suite à la grande quantité de soumissions faites pour des posters, la séance Poster sera divisée en deux parties : une première partie sera présentée lundi soir et une seconde fois à partir de jeudi après-midi et jusqu'à la fin du RCFT. La seconde partie des posters sera présentée du mardi au jeudi matin.

Séance de Lundi

A.1 Thermodynamic modelisation of binary systems using PC-SAFT equation od state

Ahmed Ait-Kaci [¶] [‖]

Université des Sciences et de la technologie Alger (USTHB) – BP32El-Alia Bab-Ezzouar, Algérie

The equations of state plays a significant role in the prediction of equilibrium between phases of systems with two or several components. This work
(i) enters within the framework of a research program on the prediction of fluid phase equilibria using the equations of state for the pure substances and the mixtures of two or several components.
(ii) is devoted to the correlation and the prevision of phase diagrams of the binary systems containing component non associated.
(iii) to examine the capacity of PC-SAFT to predict the vapor-liquid equilibria diagrams without corrections
Among the many equations modelling the fluid phase equilibria of solutions, our choice went to PC-SAFT equation of state
- this equation adopts a hard-sphere chain fluid as a reference fluid, it can be applied as well for gases, liquids and polymers, and allows the determination of fluid phase equilibria and thermophysical properties.
- PC-SAFT accounts for the essential characteristics for real molecules :

- repulsive interactions
- non spherical shape of molecules (chain formation)
- attractive interactions (dispersion)
- the integration of long molecules in the procedure of adjustement of all suitable constants of the model

The PC-SAFT equation of state used for modeling phase equilibria of ester systems.
The prediction of VLE diagrams allowed us:
- To show that PC-SAFT equation was able to represent correctly the boiling and dew curves on the whole range of composition.
- For some systems, we noted that these values are relatively low, which highlights (to underline) the great predictive capacity of equation PC-SAFT

Mots-Clés: MODELISATION THERMODYNAMIQUE SIMULATION

[¶] Intervenant
[‖] Auteur correspondant: a_aitkaci@yahoo.fr

A.2 Vers la compréhension du mécanisme de reconnaissance des néonicotinoïdes avec les récepteurs nicotiniques

Zakaria Alamiddine *† , Jérôme Graton * , Jean-Yves Le Questel * ‡

Laboratoire CEISAM – Université de Nantes, CNRS : UMR6230 – UFR des Sciences et des Techniques - 2 rue de la Houssiniere BP 92208 - 44322 NANTES Cedex 3, France

Les néonicotinoïdes occupent à l'heure actuelle une place de premier plan dans le domaine des insecticides du fait de leur efficacité et sélectivité importantes. Cependant, il a récemment été découvert qu'ils ont un rôle dans le déclin d'insectes pollinisateurs. L'action insecticide des néonicotinoides est dûe au fait qu'ils se comportent comme agonistes des récepteurs nicotiniques de l'acétylcholine (nAChRs). La résolution de la structure cristalline de l'AcetylCholine Binding Protein (AChBP), une protéine homologue au domaine de fixation des ligands des nAChRs, a révélé les interactions ligands-nAChRs. Cependant, ces structures cristallographiques souffrent d'imprécisions liées à la résolution.

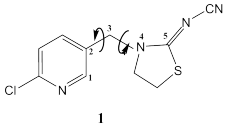
Dans cette étude, nous proposons une méthodologie théorique pour (i) étudier les préférences conformationnelles des néonicotinoïdes à l'état isolé et dans différents modèles de solvant (ii) quantifier les interactions néonicotinoïdes AChBP.

L'analyse conformationnelle du thiachlopride 1, a été réalisée au niveau M062X/6-311G(d) à l'état isolé et dans deux modèles de solvant. Un modèle du site actif du thiaclopride dans l'AChBP a ensuite été développé à partir de la structure du complexe en considérant les résidus compris dans une sphère de 4 Å du thiaclopride (2). Ce système a été décrit avec la méthode ONIOM au niveau M06-2X/6-311G(d) //PM6 en utilisant plusieurs découpages successifs.

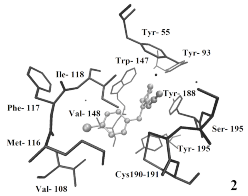
Nous montrerons comment ces études (i) mettent en lumière la grande flexibilité du thiaclopride (ii) permettent de quantifier, à la fois sur un plan structural et énergétique, la contribution des différents acides aminés du site de fixation à l'interaction avec le thiaclopride. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus récemment dans l'équipe dans le cas de l'imidaclopride indique le rôle important des molécules d'eau dans le cas de l'interaction AChBP-thiaclopride.

Dans l'ensemble, nos travaux contribuent à une caractérisation approfondie des propriétés physicochimiques des néonicotinoïdes qui devraient aider à une mise au point rationnelle de nouveaux composés ciblant les nAChRs.

Mots-Clés: néonicotinoïdes, nAChRs, ONIOM



1



2

*Intervenant

†Auteur correspondant: zakaria.alamiddine@univ-nantes.fr

‡Auteur correspondant: jean-yves.le-questel@univ-nantes.fr

A.3 Etude théorique de la chimie du cadmium dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée

Fayçal Allouti * [1,2], Florent Louis [1,2], Laurent Cantrel [2,3]

[1] Physicochimie des processus de combustion et de l'atmosphere (PC2A) – CNRS : UMR8522, Université Lille I - Sciences et technologies – Cité Scientifique - bâtiment C11 - 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France

[2] Laboratoire Cinétique Chimique, Combustion, Réactivité (C3R) – CNRS : UMR8522, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I – Centre de Cadarache, BP3, 13115 Saint Paul Lez Durance Cedex, France

[3] Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN, PSN-RES, SAG) – Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire – France

Dans un réacteur nucléaire à eau pressurisée, la perte du contrôle de la réaction de fission peut conduire à une élévation importante de la température du combustible et des barres de contrôle, ce qui conduit à une fusion partielle de l'assemblage de combustible. Cette situation qualifiée d'accident grave se caractérise par l'émission de produits radioactifs dans le circuit primaire. De là, ils peuvent atteindre l'enceinte de confinement voire être relâchés dans l'environnement en cas de perte de confinement de l'enceinte.

Pour être capable de prédire avec précision les rejets, Il est nécessaire d'étudier les espèces chimiques susceptibles d'être formées et de comprendre leurs évolutions et leurs réactivités dans le circuit primaire. L'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN) développe un logiciel de simulation dénommé ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) pour modéliser l'ensemble des phénomènes thermomécaniques et physicochimiques intervenant lors d'un accident grave. A cette fin, il est associé à une base de données thermocinétiques permettant de calculer la spéciation chimique des espèces en fonction de certains paramètres. Ce logiciel est validé sur un ensemble d'essais expérimentaux.

Ce travail se focalise sur les espèces contenant du cadmium (présent en grande quantité dans les barres de contrôle du réacteur), de l'oxygène et de l'iode (CdOH, $Cd(OH)_2$, CdI, CdI_2...). La détermination des propriétés thermochimiques (enthalpies standards de formation à 298 K, entropies molaires absolues à 298 K et capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température) est réalisée à l'aide de calculs de chimie quantique et d'outils de thermodynamique statistique.

Plusieurs familles de fonctionnelles (GGA, meta-GGA, hybride) ont été utilisées ainsi que plusieurs types de bases d'orbitales atomiques. Nous présentons ici les résultats obtenus ainsi que les corrections dues au couplage spin-orbite pour certaines espèces.

Les résultats obtenus sont discutés par rapport aux données existantes dans la littérature.

Mots-Clés: iode, cadmium, DFT, Spin orbite, propriétés thermochimiques

*Intervenant

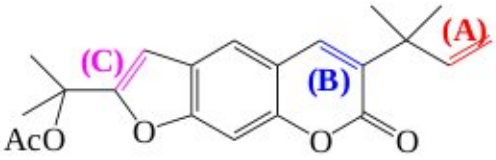
A.4 Etude théorique des réactions d'époxydation des molécules de coumarines

Sameh Ayadi *

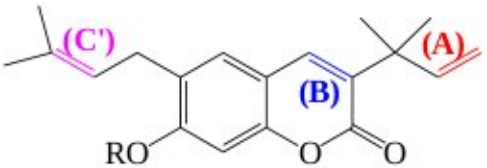
Laboratoire matériaux molécules et applications, IPEST, Boite postale 51, 2070 la Marsa, Tunisie

La coumarine est une substance naturelle organique, se trouve dans certaines familles de plantes telles que la Fabaceae, Asterceae, Ombellifrae et Rutaceae [1 – 3]. Elle se localise dans toutes les parties de la plante et surtout dans les fruits et les huiles essentielles des graines [3]. Plusieurs travaux de recherche ont montré que la plante Ruta est très riche en coumarines tels que la chalepine, Gravelliférone, etc...[4 – 6]. D'autres travaux ont montré l'importance des réactions d'époxydation des alcaloïdes se trouvant dans la plante Ruta [7]. Dans ce travail, nous avons trouvé intéressant d'étudier les réactions d'epoxydation des molécules de coumarines tels que la chalepine 1 et les dérivés de Gravelliférone de type 2a-d par l'acide métachloroperbenzoïque 3. En utilisant la méthode de calcul DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base standard 6-311G, nous avons comparé la réactivité de ces molécules de coumarines vis-à-vis de la molécule de peracide 3. Par la suite, nous avons comparé la réactivité de ces trois doubles liaisons appartenant à une même molécule vis-à-vis de la molécule 3.

Mots-Clés: alcaloïdes, coumarines, DFT



1



2a-b

Références

[1] (epoxy)Y.Hubert-Brierre, D.Herlem, F.Khuong-Huu, Tetrahedron, 1975, 31(24), 3049-3054.
[2] D. Herlem, A.Florès-Parra, F.Khuong-Huu, tetrahedron, 1982, 38 (2), 271-278.
[3] (epoxy) M.Bénéchie, F.Khuong-Huu, Tetrahedron, 1976, 32 (6), 701-707.
[4] J. Santamaria, D. Herlem, F.Khuong-Huu, tetrahedron, 1977, 33 (18), 2389-2392.
[5] Y. Kaçar, E. Alpay, V.K.Ceylen, Water Reserch, 2003, 37 (5), 1170-1176.
[6] Bruneton J., 1999, Pharmacognosie, Photochimie Des Plantes Médicinales, 3éme Ed., Technique et Documentation Lavoisier, Paris 230.
[7] Gray A.I., Wataman P.G., 1978, Phytochemistry, 17, 845.

*Intervenant

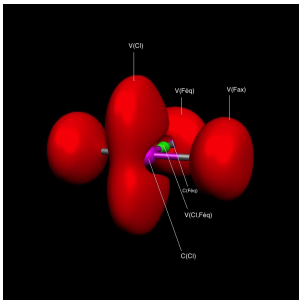
A.5 Etude des distorsions structurales des systèmes EF_3 (E = Cl, Br, I, At) par les approches topologiques de la liaison chimique dans un contexte quasi-relativiste en deux composantes.

Mohamed Amaouch * , Julien Pilmé †

Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – France

Les systèmes tri-fluorurés EF_3 (E = Cl, Br, I, At) présentent tous un minimum d'énergie adoptant une structure en T (C_{2v}) conforme aux prédictions du modèle VSEPR. Cependant, la molécule AtF_3 montre également un minimum non-VSEPR de géométrie plane D_{3h} en plus du minimum global C_{2v}.[1] Pour comprendre l'apparition de ce minimum local, nous avons étudié les propriétés énergétiques et structurales des systèmes EF_3 par la méthode spin-orbite DFT (2c-DFT) implémentée dans le logiciel NWChem.[2] En effet, la prise en compte des effets relativistes est cruciale pour des éléments lourds comme l'astate (Z=85) et cette méthode prend en compte les effets relativistes scalaires (indépendant du spin de l'électron) mais également le couplage spin-orbite de manière explicite. Dans ce cadre quasi-relativiste, les analyses topologiques de la fonction de localisation ELF et de la densité électronique (theorie Atoms in Molecules)[3],[4] montrent que l'interaction E-F évolue d'un caractère faiblement covalent à un caractère très ionique quand on passe du chlore à l'astate. De plus, ces analyses indiquent que l'effet du couplage spin-orbite tend à renforcer le caractère ionique de la liaison E-F. Nous montrerons finalement que l'ensemble de ces résultats nous ont permis de comprendre l'existence du minimum D_{3h} pour AtF_3 en relation étroite avec les modèles VSEPR et Ligand Close Packing.[5]

Mots-Clés: Spin orbite DFT, VSEPR, ELF, AIM



Références

[1] C. Bae, Y. Han, Y. S. Lee JPCA 2003 107 (6), 852-858

[2] NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, version 5.1.1

[3] Becke, A. D., Edgecombe, K. E. J. Chem. Phys. 1990, 92, 5397-5403. B. Silvi, A. Savin Nature 1994, 371, 683 Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Bader, 1994.

[4] J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, and N. Galland JCTC, 2012 8 (9), 2985-2990.

[5] R J. Gillespie, E. A. Robinson, G. L. Heard. Inorganic Chemistry 1998 37 (26), 6884-6889

*Intervenant

†Auteur correspondant: pilme@lct.jussieu.fr

A.6 Vers des simulations hybrides QM/MM haute performance: dialogue entre mathématiques appliquées et chimie théorique

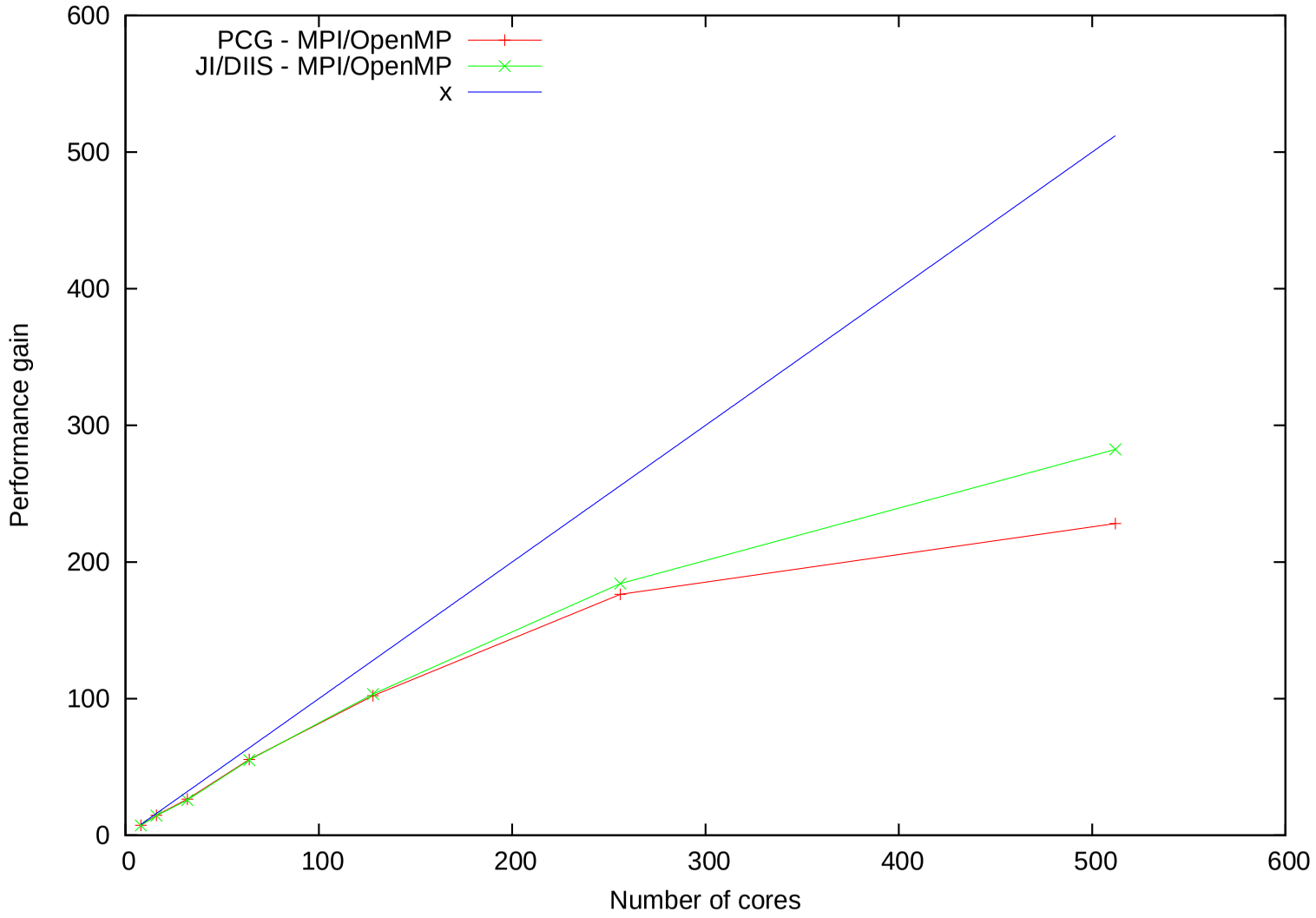
Louis Lagardère * [1,2,3], Christophe Narth [1], Filippo Lipparini [1,2,3], Benjamen Stam [2], Yvon Maday [2,5,6], Eric Cancès [4], Benedetta Menucci [7], Jean-Philip Piquemal [1]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT), UPMC Univ. Paris 06, UMR 7616, 75005 PARIS, France
[2] Laboratoire Jacques-Louis Lions (LJLL), UPMC Univ. Paris 06, UMR 7598, 75005 Paris, France
[3] Institut du Calcul et de la Simulation, UPMC Univ. Paris 06, 75005 Paris, France
[4] CERMICS, Project-team Micmac, INRIA-Ecole des Ponts, Université Paris Est, 77455 Marne-la-Vallée, France
[5] Institut Universitaire de France, 103 Boulevard Saint-Michel 75005 Paris
[6] Brown Univ, Division of Applied Maths, Providence, RI, USA
[7] Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Universita di Pisa, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa, Italy

Les chimistes théoriciens ont toujours besoins de méthodes de calcul plus précises, plus rigoureuses et plus rapides. En retour, la chimie théorique constitue un réservoir considérable de problèmes pour les mathématiciens appliqués. Une collaboration active entre les deux disciplines est donc souhaitable. Nous présentons ici les fruits du travail effectué à l'UPMC à cheval entre le Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), le laboratoire de mathématiques appliquées Jacques Louis Lions (LJLL) et l'institut du Calcul et de la Simulation (ICS).
Plus précisément, des avancées importantes ont été faites concernant les solvants continus facilement couplables avec des méthodes classiques ou quantiques. Une nouvelle discrétisation du modèle COSMO, adaptée au calcul massivement parallèle, permet ainsi de gagner trois ordres de grandeur en temps de calcul et a été implémentée dans le logiciel de dynamique moléculaire TINKER et dans la version de développement du logiciel de Chimie Quantique GAUSSIAN.
Une autre avancée concerne le calcul de l'énergie de polarisation dans le cadre de champs de forces polarisable où une étude mathématiquement rigoureuse du problème a permis de gagner au moins deux ordres de grandeur en temps de calcul grâce à la parallélisation. Enfin, les deux méthodes ont été couplées et ont permis d'obtenir la première dynamique moléculaire efficace et précise mêlant solvant continu et champ de force polarisable.

Mots-Clés: solvant continu, hpc, calcul parallèle, tinker, gaussian, qm, m, qmmm, polarisation

*Intervenant


PCG - MPI/OpenMP
JI/DIIS - MPI/OpenMP
x
Performance gain
Number of cores
0
100
200
300
400
500
600

A.7 Etude expérimentale et théorique des molécules prébiotique

Ayad Bellili * [1], Majdi Hochlaf [1], Martin Schwell [2], Yves Bénilan [2], Marie Claire Gazeau [2], Lionel Poisson [3], Jean Claude Guillemin [4], Nicolas Fray [2]

[1] MSME – Université Paris Est Marne la vallée – France
[2] LISA – Université Paris Est (UPE) – France
[3] CEA – Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, F-91191 Gif-sur-Yvette, – France
[5] Equipe Chimie Organique et Supramoléculaire Sciences Chimiques de Rennes – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – France

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude théorique et expérimentale des deux molécules, Pyruvonitrile (NC-C(O) CH_3) et Aminoacétonitrile (H_2N-CH_2CN) [1].
Ces deux molécules ont un intérêt astrophysique, ces derniers sont inspirés de la réaction de Streker [2] qui est à l'origine d'un scénario réaliste de formation d'acides aminés dans des conditions interstellaires.
Dans la premier partie de cette étude nous avons mesuré les spectres de photoionisation des deux molécules Pyruvonitrile (NC-C(O) CH_3) et Aminoacétonitrile (H_2N-CH_2CN).
La seconde partie de ce travail consiste au calcul ab-initio de la chimie quantique à fin d'analyser les spectres et l'apparence de fragment énergies et les spectres d'absorption quantitative ainsi que les rendements quantiques de l'ionisation et le calculs des états excités pour la détermination des courbes d'énergies potentielle et le calcul des constantes spectroscopiques et l'optimisation des géométries pour l'interprétation des spectres.

Mots-Clés: pyruvonitrile

Références

[1] A.Belloche,K.M.Menten,C.Comito,H.S.P.Muller, P.Schilke,J.Ott, S. Thorwirth ,C.Hieret, A&A.482,179-196 (2008).
[2] Danger et al, 2011 Astrophys 535 (2011), A47, 1-9.
[3] J.C. Poully, J.P. Schermann, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, G. Grégoire, C. Desfrançois, G. A. Garcia, L. Nahon, D. Nandi, L.Poisson and M. Hochlaf, Phys Chem Chem Phys. 12 (2010) 3566.

*Intervenant

A.8 Theoretical study of the proton and methyl group transfer inside the carbon nanotubes.

Yamina Belmiloud *

Université M'Hamed Bougara (UMBB) – Université M'Hamed Bougara de boumerdès, Algérie

Carbon nanotubes (CNTs) - synthesized in 1999 [1] - and other materials find applications in several fields [2˘4] due to their electronic, optical and mechanical properties including their potential biocompatibility in pharmaceutical for creating versatile drug delivery systems. It is necessary to understand the biocompatibility of CNTs in either cell-based systems or animal models. This approach played an important role particularly in the targeted delivery of drugs for several diseases.
We propose to study the possibility of using CNT as reaction carriers. we consider the possibility that the proton and methyl group transfer occurs inside the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) of different diameters. This theoretical study explores the influence of the CNT confinement on the Proton and Methyl Group Transfer reactions.

Mots-Clés: Methyl Group Transfer, CNT, proton transfert, DFT, carbone nanotube

*Intervenant

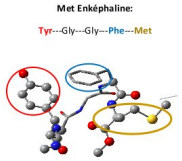
A.9 Transfert Electronique Intramoléculaire dans la Méthionine Enképhaline.

Jacqueline Bergès * [1], Aurélien De La Lande [2], Julien Pilmé [1], Eleonora Luppi [1], Chantal Houée-Levin [3]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, 75005 PARIS, France
[2] Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France
[3] Labo. Chimie-physique – CNRS : UMR8000 – France

Les enképhalines sont des pentapeptides, produits par l'organisme lors de stress oxydants, ils ont alors un rôle important dans les processus anti-douleur. Dans la méthionine enképhaline (Met-enk), les acides aminés Méthionine (Met), Tyrosine (Tyr) et Phénylalanine (Phe), sont les cibles principales des radicaux •OH générés lors de la radiolyse de l'eau.
Les premiers calculs en DFT des énergies libres (ΔG) de radicaux cations modèles de ces acides aminés isolés ont permis d'avoir une idée sur les mécanismes de compétition entre ces radicaux. Les calculs ont également confirmé que l'oxydation conduit à un radical cation Met$\bullet^+$, dont la densité de spin est localisée sur l'atome de soufre alors que celle-ci est délocalisée sur les noyaux aromatiques pour Tyr et Phe.
L'étape suivante a été l'étude de l'oxydation de Met-enk pour des structures très différentes, à l'aide de calculs QM/MM et de DFT contrainte [1]. Etant donné la grande flexibilité du pentapeptide, certaines conformations sont plus ou moins étendues et d'autres très repliées, avec des distances entre Met et Tyr de l'ordre de 4 Å. Ce qui a une répercussion sur les potentiels redox de (Met/Met$\bullet^+$) et de (Tyr/Tyr$\bullet^+$).
Les possibilités de Transferts Intramoléculaires d'Electrons entre Tyr et le radical cation Met$\bullet^+$, qui ont fait l'objet d'hypothèses expérimentales [2], ont alors été étudiés par des méthodes topologiques dépendant du temps telles que TD-RHO et TD-ELF associées à des calculs de chemins de transferts [3] et de densités de courant [4].

Mots-Clés: DFT contrainte, QM/MM, solvatation, potentiels redox, TD, RHO et TD, ELF, densité de courant



Références

[1] de la Lande A., Salahub D.N. Theochem 2010 115, 943.
[2] Mozziconacci O. et al. 2012, J Phys Chem B 116:9352–9362
[3] de la Lande A.,et al.2010, Proc. Nat. Acad.Sci 107,11799-11804
[4] Hayashi T, Stuchebrukhov AA 2010, Proc Natl Acad Sci107:19157–19162

*Intervenant

A.10 Physisorption d'une molécule de dihydrogène sur une surface Cu (100)

Eddy Bernard * , Marie Guitou * , Alexander Mitrushchenkov , Gilberte Chambaud

[1] Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV), CNRS : UMR8208, Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne (UPEC) – Université Paris-Est, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France

Nous nous sommes intéressés à la physisorption d'une molécule de dihydrogène sur une surface de cuivre (100). Des études ont déjà été effectuées sur ce système modélisant la surface par un cluster et utilisant des méthodes de calcul hautement corrélées [1]. Cependant ce type d'approche ne permet pas d'obtenir une représentation globale de la surface d'énergie potentielle. Pour remédier à cela, nous avons utilisé le code VASP qui considère la périodicité du cristal et utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le calcul de structure électronique. Nous avons comparé les résultats obtenus avec différentes cellules unitaires et différentes fonctionnelles pour une approche où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface. A partir des résultats expérimentaux [2], nous avons alors sélectionné pour la suite de notre étude une cellule unitaire composée de 36 atomes de cuivre formant 4 couches et la fonctionnelle vdW-DF2. Nous avons obtenu un potentiel d'interaction incluant 5 des 6 degrés de liberté du dihydrogène au-dessus de la surface. L'orientation la plus favorable correspond à la molécule de dihydrogène positionnée perpendiculairement à la surface au-dessus d'un atome de cuivre. Le rapport entre les énergies de physisorption perpendiculaire et parallèle à la surface est d'environ 1.15, ce qui peut être comparé au rapport des polarisabilités qui est de 1.30. De plus, en utilisant un potentiel moyenné à deux dimensions, nous avons étudié la spectroscopie du dihydrogène. Nous avons constaté que ce modèle simple est suffisant pour retrouver les résultats expérimentaux obtenus par Electron Energy Loss Spectroscopy [3].

Mots-Clés: Physisorption, surface, spectroscopie rovibrationnelle

Références

[1] G. Cilpa and G. Chambaud, Surf. Sci, 601, 320 (2007).

[2] S. Andersson, L. Wilzén and M. Persson, Phys. Rev. B, 38, 2967 (1988).

[3] K. Svensson, J. Bellman, A. Hellman and S. Andersson, Phys. Rev B, 71, 245402 (2005).

*Intervenant

A.11 Quantum mechanical calculations on the excited states of the Li_2F molecule

Somnath Bhowmick , Denis Hagebaum-Reignier * , Gwang-Hi Jeung

Aix-Marseille Université (AMU) – Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Aix Marseille Université, Centrale Marseille, CNRS, iSm2 UMR 7313, 13397, Marseille, France, France

The lowest electronic states of alkali metal cluster with adatoms and admolecules have different electronic distribution, leading to diverse ionicities between the substrate and the adsorbate, among the states. In addition, these systems may serve as a prototype for covalent-ionic system, where coupling between various states leads to barrierless adsorption and hence subsequently finds extensive applications in the ultracold regime. Accurate quantum calculation on these systems would provide valuable insights into the scattering resonances between the metallic surface and the overlying gaseous adsorbate.
One of the excellent candidate of covalent-ionic system is obtained when a fluorine atom (F) with a very high electron affinity (3.4 eV) approach a loosely ionizable (5.1 eV) lithium dimer (Li_2). Our main goal is to unfold the collision process, which would involve contribution from ground and lower lying excited states. We have calculated five low-lying 2A1 states, using multireference ab initio methods, by constraining the F atom to approach the center of mass of Li_2 perpendicularly, so that whole scattering process could be resolved into C_{2v} symmetry. The potential energy curve of this interaction reveals a barrierless collisional cross-section for the ground state and multiple avoided crossings at rather large distances between the excited states. A dipole moment analysis of the ground state shows that it is not as ionic as expected.

Mots-Clés: alkali clusters, covalent, ionic systems, excited states, potential energy surfaces, multireference methods

*Intervenant

A.12 Modélisation et optimisation de la réactivité des oses par les plans d'expériences

Chahra Bidjou-Haiour * , Nadia Bouzaouit *

LOMOP. Faculté des sciences. Département de chimie. UBM Annaba. BP 12 El-Hadjar. Annaba 23000. – Algérie

L'industrie des tensioactifs est à la recherche de nouvelles molécules possédant des caractéristiques fonctionnelles bien précises et respectueuses de l'environnement.
Ce travail porte donc sur l'application de la méthode des plans d'expériences à l'étude des différents facteurs (la température, le temps, la quantité du tamis moléculaire etc...) qui affectent l'avancement de la synthèse du 1-O-dodécanoyle-D-xylopyranose, un tensioactif non ionique.
Pour mener cette étude nous avons dans un premier temps mis en œuvre un plan de criblage dit de Plakett-Burman, afin de dégager les facteurs les plus influents sur la réponse. L'application de ce plan a ressorti trois facteurs importants : la température, le temps et le tamis moléculaire. Dans un deuxième temps, ces trois facteurs ont été étudiés par la méthodologie des surfaces de réponses (RSM). Nous avons appliqué un plan de Box-Behnken, basé sur un modèle du second degré. La conversion a été ainsi modélisée en fonction de ces trois facteurs. D'après les analyses statistiques, le modèle obtenu est significatif, P = 0,023 ($<$ 0,05) et il y'a une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, R2 =92,65% et R2ajus= 79,41%.
La recherche des conditions optimales, effectuée par l'analyse des diagrammes des surfaces de réponses et de contours, a permis de localiser la valeur optimale de la conversion, C=85 %. Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : température à 60°C, temps à 72 heures, et quantité de tamis moléculaire à 30 mg.
La modélisation et l'optimisation par cette méthodologie ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB 14.

Mots-Clés: Modélisation, plan d'expérience, oses, plans de criblage, surfaces de réponses.

*Intervenant

A.13 Studying the Structural Properties of Cellulose Acetate by Molecular Simulation

Anthony Bocahut * [1], Karim Mazeau [2]

[1] Solvay – Solvay (France) – France
[2] CERMAV – CNRS : UPR5301 – France

Cellulose acetate (CA) is a common derivative of cellulose with many applications. Most of the industrially relevant CA possess a complex chemical structure, are highly heterogeneous and have a dominant amorphous organization. This polymer is particularly difficult to characterize by experiments.
In this work we study the structure and thermal properties of amorphous CA using molecular modeling. We consider five degrees of substitution (DS) of the chains: 0; 1.5; 2; 2.5; 3, the distribution of the acetate moieties is implemented according to experimental data. The equilibration of the periodic models is performed using molecular dynamics with the OPLS-AA force field. In order to provide an estimate of the first order phase transition temperature, assimilated to the glass transition temperature, we carry out a simulated annealing protocol mimicking calorimetric experiment. The DS dependence of the transition temperature is similar to the one described experimentally.
Analyzing some structural characteristics of the polymer like the number of hydrogen bonds, the average distance between chains, or the Φ/Ψ torsional space explored by the glycosidic bonds, gives evidence that a delicate balance between hydrogen bonding and acetate dipole interactions governs the thermo-mechanical behavior of the material.

Mots-Clés: Molecular Dynamics, Cellulose Acetate

*Intervenant

A.14 Modulation redox du couplage magnétique dans des systèmes organo-métalliques

Corentin Boilleau *

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (CTI) – Université de Rennes 1, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, CNRS (INC, INSIS) – Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR6226 263, avenue du Général Leclerc Campus de Beaulieu - Bâtiment 10B 35042 Rennes Cedex, France

Un des grand défi actuel de la science appliquée concerne le développement de nouveaux dispositifs électroniques moléculaires présentant des propriétés adressables et commutables distinctes.
Ce projet vise à ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux moléculaires dédiés à la commutation de propriétés magnétiques, et ce, avec une stratégie peu répandue basée sur les propriétés redox. Les systèmes cibles sont potentiellement utilisables dans un très large champ d'applications allant de la spintronique moléculaire à la détection ou encore dans le domaine des biotechnologies (imagerie haute résolution). L'électro-modulation combine plusieurs avantages par rapport aux autres types de modulations : une activation sans contact spécifique et un adressage flexible (énergie, intensité), une haute sensibilité, l'utilisation de signaux orthogonaux (électrons et photons) évitant les interférences menant à une destruction de l'information lors de la lecture. Les composés du ruthénium apparaissent particulièrement adaptés car ils présentent de fortes absorptions dans le domaine visible et favorisent une communication électronique intramoléculaire particulièrement efficace dans différents états redox.
La modulation redox du magnétisme fait l'objet du premier volet de ce projet. Les molécules cibles comportent un centre redox ruthénium coordonné en trans par deux fragments inorganiques porteurs de spins (Cu ou Mn). L'objectif est de déterminer la modification de la force et du mode (polarisation ou délocalisation de spin) de couplage magnétique selon l'état d'oxydation du système.
La corrélation électronique jouant un rôle crucial, une détermination théorique du couplage magnétique nécessite l'utilisation de méthodes très sophistiquées et donc coûteuses en temps de calcul, afin d'atteindre la précision requise et d'être en mesure de guider les expérimentateur dans leur synthèse.

Mots-Clés: magnétisme, électro, modulation, redox, DFT, Spin, Flip, corrélation, organo, métallique, moléculaire, théorique

*Intervenant

A.15 Interactions intermoléculaires : de l'analyse topologique aux champs de forces polarisables

Christophe Narth * [1], Louis Lagardère [2], Julia Contreras-García [1], Pengyu Ren [3], Jean-Philip Piquemal [1]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – 4 place Jussieu, CC-137, F-75252 Paris, France
[2] Institut de calcul et de la simulation (ICS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, F-75005 PARIS, France
[3] Department of Biomedical engineering – University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-1062, États-Unis

L'analyse topologique quantique nous offre une meilleure compréhension des interactions moléculaires, notamment par le biais de l'étude du gradient réduit de la densité électronique (NCIplot) et de la fonction de localisation électronique (ELF/TopMod), et nous permettent d'identifier les mécanismes importants mis en jeu. Seulement, ces méthodes ne peuvent s'appliquer à des systèmes de grandes tailles, d'intérêt biologique en particulier. Cette limite s'applique donc aussi à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les méthodes empiriques, telles que les champs de forces franchissent cette barrière mais les interactions intermoléculaires, souvent prépondérantes au sein des systèmes biologiques, nécessite un meilleur traitement afin de mimer les effets électroniques et quantiques au sens large. Les champs de forces de nouvelle génération, dit polarisable, ont cette ambition. Nous présenterons ici les avancées de l'implémentation ainsi que la méthodologie de SIBFA (Sum of Interactions Between Fragments Ab-initio computed) et enfin les apports significatifs de notre méthode.

Mots-Clés: champs de forces, ELF, NCIPlot, dynamique moléculaire

*Intervenant

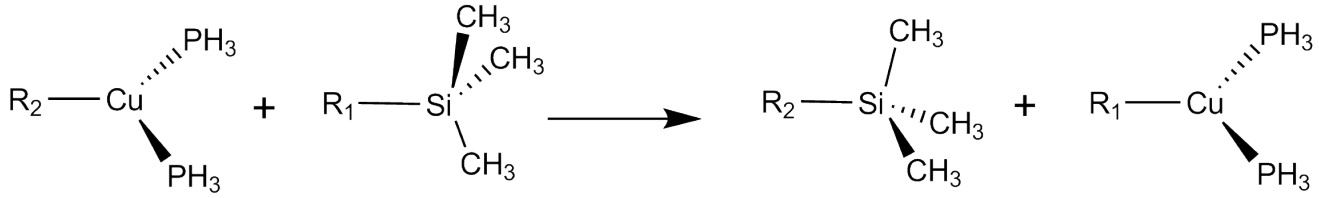
A.16 Étude des processus de transmétallation Cu/Si en catalyse organométallique

Samira Bouaouli * , Hélène Gérard

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Dans le cadre de processus catalytiques organométalliques, il est nécessaire de transférer la chaine organique intervenant dans la réaction du centre métallique qui la fournit à celui qui catalyse la réaction. Ce transfert concerne non seulement l'étape d'initiation, mais également les étapes de régénération du catalyseur, et est donc essentiel dans la maitrise de l'efficacité du processus catalytique. Nous nous intéressons plus particulièrement à une réaction de transmétallation (Figure 1) entre un anion organique (R1) et un ligand inorganique (R2, fluorure ou alcoolate selon les cas) entre le Si (fournisseur de R1) et le Cu (cation métallique impliqué dans le cycle catalytique).
Une étude théorique a été menée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), après validation méthodologique, et nous a permis d'identifier un chemin réactionnel à trois états de transitions, correspondants à un cycle à quatre atomes. Ce chemin est ensuite examiné pour différents systèmes, avec R2=F ou OMe et pour différents R1, en partant de R1=OMe et en se rapprochant du système expérimental réel, qui est un ester d'énol insaturé, afin de comprendre l'influence des ligands R1 et R2 sur le profil énergétique de la réaction. Dans tous les cas, la réaction est spontanée, caractérisée par une pseudorotation de Berry sur le Si. Le système incluant le R1 expérimental est ensuite comparé aux résultats obtenus expérimentalement. Dans ce cadre, un autre mécanisme correspondant à un état de transition cyclique à huit chainons a été identifié. Enfin, afin d'examiner la généralité des proprités observées, l'influence du nombre de phosphines liées au cuivre a été également analysée.

Mots-Clés: DFT, organométallique, transmétallation, réactivité



*Intervenant

A.17 Molecular dynamics study of arachidonic acid conformations in cyclooxygenase-2 active site

Souhila Bouaziz-Terrachet * [1,2], Safia Taïri-Kellou * [1]

[1] Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) – Algérie
[2] Université Mouloud MAMMERI de TIZI-OUZOU – Algérie

Cyclooxygenase (COX) catalyzes the conversion of arachidonic acid (AA), its natural substrate, to prostaglandin (PGs). Two cyclo-oxygenases isozymes (COX), called COX-1 and COX-2 convert AA into prostaglandin endoperoxide (PGs). COX-1 is considered a constitutive form and is responsible for maintaining normal physiological functions and COX-2 is an inducible form and its expression is induced by various stimuli. It is known that COX catalyses the committed step in PGs via two sequential enzymatic reactions: (1) the bis-oxygenation of AA forms PGG2 and (2) reduction of PGG2 forms PGH2. Previous studies demonstrated that binding of AA in the COX-2 active site induces a conformational change in the protein [1]. It is interesting to note that there are several COX-2/AA crystallographic structures corresponding to different COX-2/AA conformations publicly available in the PDB.
In the present study, we have applied molecular modeling to analyze the distribution of interaction energy of different AA conformations on COX-2 residues. For this, two COX-2/AA Xray structures were submitted to molecular dynamic calculation using NAMD and the CHARMM27 force field in which the AA parameters, calculated at B3LYP/6-31G* level of theory, were added. The results show that predicted model of active site involves five identified structurally distinct areas.

Mots-Clés: cyclo, oxygenase, arachidonic acid, AA, molecular dynamic

*Intervenant

A.18 Etude Théorique de l'Interaction entre les molécules $C_3H_4N_2Zn$, $C_3H_4N_2Zn^+$ et $C_3H_4N_2Zn^{2+}$ avec CO_2 : Compétition entre liaisons type-σ et type-π

Rida Boulmene *† [1], Karim Boussouf * ‡ [1], Muthuramalingam Prakash [1], Majdi Hochlaf§ [1], Mestafa Taleb [2], Najia Komiha [2]

[1] Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV) – MSME UMR 8208 CNRS, 5bd Descartes, 77454 Marne- La-Vallée,, France
[2] Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement (LS3ME)– Maroc

Notre travail consiste en une étude théorique de la stabilité et des propriétés électroniques du complexe zinc-imidazole (Im@Zn, neutre et positivement chargé) en interaction avec CO_2. Pour chaque structure, nous avons déduit les structures stables (géométries d'équilibre et détermination des fréquences). Ce travail a été effectué en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (PBE, PBE0, M05-2X) [1, 2] ainsi qu'en utilisant la théorie Moller Plesset (MP2) [3]. Les effets de la dispersion sont inclus via la dispersion de Grimme (D3). Ces calculs ont été effectués avec le code GAUSSIAN 09 .[4] Les atomes sont décrits par les bases atomiques 6-311++G(d,p).[5] D'un point de vue méthodologique, nous montrons que M502X est bien adaptée pour la description de ce type de composés organométalliques. Nos résultats montrent que la structure 3D de ces complexes est gouvernées par des interactions faibles (liaisons hydrogène (type-s), p-stacking, interactions dispersives, etc.). Toutes ces interactions sont en compétition. Par conséquent, ces matériaux hybrides organiques–inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque.

Mots-Clés: cluster de CO2

Références

[1] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865–3868.
[2] Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., 2006, 2, 364–382.
[3] C. Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev., 1934, 46, 618–622.
[4] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09 (Revision A.02), Gaussian,Inc., Wallingford, CT, 2009.
[5] A. D. McLean and G. S. Chandler, "Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18," J. Chem. Phys., 72(1980) 5639-48.

*Intervenant
†Auteur correspondant: boulmene.reda@gmail.com
‡Auteur correspondant: boussoufkarim2013@gmail.com
§Auteur correspondant: majdi.hochlaf@u-pem.fr

A.19 Etude structurale des peptides à base de la Glycine, la Cystéine et l'alanine dans la phase gazeuse. Approche théorique

Malika Bourjila * , Rachida Tijar , Rachid Drissi Elbouzaidi , Abderrahmane Elgridani

Laboratoire de chimie physique – Maroc

L'optimisation de géométrie ainsi que l'analyse conformationelle d'un système moléculaire peuvent se faire par plusieures méthodes à savoir les méthodes ab initio, DFT [1] ... Ainsi, il est indispensable d'avoir un compromis entre des résultats fiables et un temps de calcul raisonnable .par ailleurs, et dans un espace conformationel multidimensionnel, la multiplicité des degrés de liberté, la présence de divers hétéroatomes et d'autres facteurs, influent sur la convergence vers les structures d'équilibre. De ce fait, la localisation des minima globaux devient de plus en plus complexe. Le programme d'algorithme génétique MNC informatisé au sein de notre laboratoire et couplé à la méthode de calcul semi-empirique AM1, se caractérise par un système de calcul conformationel adéquat qui assure une large exploration et exploitation de l'espace de recherche étudié et dans un temps acceptable. Dans le cadre de ce travail, et vu le rôle biologique des polypeptides. Nous nous sommes intéressés à étudier les espaces conformationels d'une série de polypeptides $CysGlynNH_2$, $GlynCysNH_2$, $CysAlanNH_2$, $AlanCysNH_2$ (n=1,2,3,4) et discuter les facteurs intrinsèques qui stabilisent leurs structures d'équilibre dans la phase gazeuse [2]. L'acidité de ces systèmes est largement étudiée expérimentalement [3] tandis que la théorie de leurs PES moléculaires reste encore limitée [4].

Mots-Clés: peptides, AM1, algorithme MNC, structure d'équilibre, PES

Références

[1] R. Maul,M. Preuss, F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4370-4377

[2] Florian Albrieux,Florent Calvo,Fabien Chirot and al, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 6888–6896

[3] Jianhua Ren, John P. Tan,and Robert T. Harper, J. Phys. Chem. A 2009, 113, 10903–10912

[4] Jan Cz. Dobrowolski a,b, Joanna E. Rode b, Joanna Sadlej a,c, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 810 (2007) 129–134

*Intervenant

A.20 Etude Théorique de l'Interaction entre les molécules $C_3H_4N_2Zn$, $C_3H_4N_2Zn^+$ et $C_3H_4N_2Zn^{2+}$ avec CO_2 : Compétition entre liaisons type-σ et type-π

Karim Boussouf *† [1], Rida Boulmene * ‡ [1], Majdi Hochlaf * § [1], Prakash Muthuramalingam¶ [1], Najia Komiha‖ [2], Mustapha Taleb** [3]

[1] Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME – Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV) – France
[2] LS3ME-Equipe de Chimie Théorique et Modélisation – Maroc
[3] Laboratoire LIMME – Maroc

Notre travail consiste en une étude théorique de la stabilité et des propriétés électroniques du complexe zinc-imidazole (Im@Zn, neutre et positivement chargé) en interaction avec CO_2. Pour chaque structure, nous avons déduit les structures stables (géométries d'équilibre et détermination des fréquences). Ce travail a été effectué en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (PBE, PBE ,M05-2X) [1 – 2] ainsi qu'en utilisant la théorie Møller Plesset (MP2) [3]. Les effets de la dispersion sont inclus via la dispersion de Grimme (D3). Ces calculs ont été effectués avec le code GAUSSIAN 09. [4] Les atomes sont décrits par les bases atomiques 6-311++G(d,p). [5] D'un point de vue méthodologique, nous montrons que M502X est bien adaptée pour la description de ce type de composés organométalliques. Nos résultats montrent que la structure 3D de ces complexes est gouvernées par des interactions faibles (liaisons hydrogène (type-σ), π -stacking, interactions dispersives, etc.). Toutes ces interactions sont en compétition. Par conséquent, ces matériaux hybrides organiques–inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque.

Mots-Clés: stabilité, stacking

Références

[1] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865–3868.
[2] Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., 2006, 2, 364–382.
[3] C. Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev., 1934, 46, 618–622.
[4] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09 (Revision A.02), Gaussian,Inc., Wallingford, CT, 2009.
[5] A. D. McLean and G. S. Chandler, "Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18," J. Chem. Phys., 72(1980) 5639-48

*Intervenant
†Auteur correspondant: boussoufkarim2013@gmail.com
‡Auteur correspondant: boulmene.reda@gmail.com
§Auteur correspondant: majdi.hochlaf@u-pem.fr
¶Auteur correspondant: prakashspm@gmail.com
‖Auteur correspondant: komiha_najia@yahoo.fr
**Auteur correspondant: mustaphataleb62@yahoo.fr

A.21 Modélisation quantique des propriétés optiques de nanoparticules d'argent et argent-thiols aryles

Benjamin Bousquet , Mohamed Cherif , Kunqiang Huang , Franck Rabilloud *†

Institut Lumière Matière – Université de Lyon, CNRS : UMR5306 – France

Les propriétés optiques des nanoparticules d'argent sont caractérisées par une bande d'absorption unique, large et très intense appelée plasmon. Ce régime est décrit depuis longtemps et avec succès de manière classique (Théorie de Mie) ou semi-classiques par des excitations collectives des électrons s de valence.
Ces dernières années, plusieurs groupes [1 – 5] ont simulé les spectres d'absorption de petits agrégats d'argent dans le cadre de la TDDFT (Time-Dependent Density-Functional Theory). Ces calculs ont fortement surestimé le rôle des électrons d et ont fourni une interprétation du plasmon en désaccord avec la théorie classique. Nous montrerons que l'utilisation de fonctionnelles à séparation de portée (Range-Separated Hybrid (RSH) functionals) permet de retrouver l'interprétation classique du plasmon comme une excitation collective des électrons s de valence [6].
Récemment, des particules d'argent de 1.3 nm de diamètre recouvertes de thiols aryles ont été synthétisées en solution. Il a été montré que la résonnance plasmon à 450 nm disparait avec l'adsorption progressive de ligands pour laisser apparaitre un spectre presque de type moléculaire avec plusieurs bandes bien distinctes à plus basse énergie [7]. Nous présenterons une étude théorique de l'évolution des propriétés optiques en fonction du taux de thiols aryles greffées, qui permet d'interpréter le passage d'un régime de type plasmon vers un régime de type moléculaire.

Mots-Clés: TDDFT, nanoparticules, agrégats, nanoparticles, silver clusters

Références

[1] M. Harb et al, J. Chem. Phys. 129, 194108 (2008).
[2] K. Baisha et al., Phys. Rev. B 78, 075439 (2008).
[3] C. Aikens et al., J. Phys. Chem. C 112, 11272 (2008).
[4] H.C. Weissker et al., Phys. Rev. B 84, 165443 (2011).
[5] G. Barcaro et al., J. Phys. Chem. C 115, 24085 (2011).
[6] F. Rabilloud, J. Phys. Chem. A 177, 4267 (2013). F. Rabilloud, J. Chem. Phys., sous presse.
[7] O. M. Bakr et al., Angew. Chem. Int. Ed. 48, 5921 (2009).

*Intervenant
†Auteur correspondant: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr

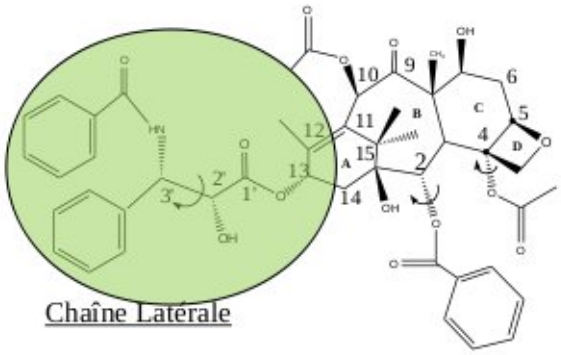
A.22 Etude DFT de l'interaction Taxol-Ca^{2+}

Meziane Brahimi *† , Soraya Abtouche‡

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene [Alger] (USTHB) – BP 32 EL ALIA 16111 BAB EZZOUAR ALGER, Algérie

Il est connu que l'excès d'ion métalliques comme le fer et le calcium favorise la prolifération des cellules cancéreuses [1]. Il serait important d'explorer théoriquement l'interaction drug-Metal, dans le cas des anticancéreux. Le Paclitaxel (Taxol) est un inhibiteur mitotique utilisé en chimiothérapie du cancer du sein, de l'ovaire, de la vessie et de la prostate. Le Taxol est l'un des produits anticancéreux le plus vendu au monde [2, 3]. Le but de cette étude est d'examiner la chélation des ions métalliques avec le taxol. Dans un premier temps, on c'est intéressé à la partie active du Taxol, à savoir la chaîne Latérale (CL) [4]. Des calculs préliminaires semi empirique (PM6) et DFT ont été réalisés avec Gaussion03. La fonctionnelle d'échange et de corrélation retenue pour ce travail est B3LYP avec la base 6-31+G(d). Les sites de chélations sont multiples dans le cas du complexe $(CL\text{-}Ca)^{2+}$. Du point de vue théorie des OM frontières, l'insertion du calcium ionique conduit à transfert de charges entre CL et Ca^{2+}. La HOMO est principalement localisée sur CL et la LUMO est localisée sur l'ion Ca^{2+}. D'autre voies de chélation ont été explorées dans le cas du complexe (LC)2Ca, formé par l'interaction de deux anions CL^{-} avec Ca^{2+}.

Mots-Clés: Taxol, cellules cancéreuses, Ca2+, DFT, transfert de charge.



Références

[1] WILLIAMS, R. J. P. (1970).The biochemistry of sodium, potassium, magnesium and calcium. Q. Rev. Chem. Soc., 24, 331-65

[2] Dubois, J. Expert Opin. Ther. Pat. 2006, 16, 1481–1496.

[3] Marupudi, N. I.; Han, J. E.; Li, K. W.; Renard, V. M.; Tyler, B. M.; Brem, H. Expert Opin. Drug Saf. 2007, 6, 609–621.

[4] L.R. Jayasinghe, Structure-activity studies of antitumor taxanes synthesis of novel C13 side chain homologated taxol and taxotere analogs, J. Med. Chem. 37 (1994) 2981–2984.

*Intervenant

†Auteur correspondant: mez_brahimi@yahoo.fr

‡Auteur correspondant: s_abtouche@yahoo.fr

A.23 Latest updates on a density-dependent dispersion correction

Eric Bremond * , Clemence Corminboeuf†

Laboratory for Computational Molecular Design (LCMD) – Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Suisse

Since its seminal implementation in 2002 by Yang [1] and its popularization by Grimme in the mid-2000s,[2] the utilization of atom pairwise energy corrections to DFT is known to be of utmost importance and its development has represented a turn in the field of computational chemistry. In this context, the dDsC density-dependent atom pairwise dispersion correction [3, 4] was formulated with the aim of improving the performance of standard density functional approximations for both typical intermolecular vdW situations as well as the more subtle intramolecular interactions. In dDsC, both the damping function and the dispersion coefficients depend on the charge distribution within a molecule.
Most of the dispersion correction schemes are generally applied in a post-SCF manner under the assumption that the influence on the density is weak. We have recently established the suitability of using the a posteriori dDsC correction through comparisons with the more computationally demanding self-consistent implementation.[5] We evaluated the impact of self-consistency on final converged density as well as on various chemical properties, such as energies, geometries or frequencies and ab initio molecular dynamics of real-life systems relevant to the field of organic electronics.
The applicability of the -dDsC scheme is currently being extended to the description of excited-states, which are also affected by dispersion forces. The current state the work will be presented as well.

Mots-Clés: DFT, dDsC, dispersion corrections, weak interactions

Références

[1] Q. Wu and W. Yang, J. Chem. Phys., 116, 515 (2002).
[2] S. Grimme, J. Comput. Chem., 27, 1787 (2006).
[3] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, J. Chem. Phys., 134, 044117 (2010).
[4] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, J. Chem. Theory Comput., 7, 3567 (2011).
[5] E. Brémond, N. Gobulev, S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, J. Chem. Phys., 140, 18A516 (2014).

*Intervenant
†Auteur correspondant: clemence.corminboeuf@epfl.ch

A.24 Amélioration systématique des surfaces nodales pour les méthodes Monte Carlo quantique : En route vers une utilisation automatisée du QMC en chimie

Michel Caffarel * , Emmanuel Giner , Thomas Applencourt , Anthony Scemama

CNRS-Lab. de Chimie et Physique Quantiques, Toulouse – Université Paul Sabatier - Toulouse III – France

Dans cette communication nous présentons un travail très récent concernant l'amélioration systématique des surfaces nodales des fonctions d'onde d'essai des méthodes Monte Carlo quantique (QMC) grâce à l'utilisation de fonctions d'onde d'interaction de configurations. Habituellement les méthodes d'IC ne sont pas utilisées en QMC à cause du nombre exponentiel de déterminants à inclure dans la fonction d'essai (rappelons que la fonction et ses dérivées doivent être calculées à chaque pas Monte Carlo). Ici nous montrons que cette difficulté peut être contournée en utilisant des IC dites sélectionnées permettant de ne considérer que les déterminants de poids les plus lourds. On présente un ensemble de résultats obtenus par QMC pour des systèmes atomiques et moléculaires de taille croissante comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons. On montre qu'en pratique il est possible d'utiliser des développements contenant un grand nombre de déterminants même pour les systèmes les plus gros (par exemple, plus de 1000 déterminants pour un système de quatre peptides en interaction avec un atome de cuivre, un système comprenant 72 atomes et 323 électrons). Les résultats montrent que l'erreur des noeuds-fixés (la seule erreur résiduelle une fois l'erreur statistique suffisamment réduite) décroit de manière monotone quand le nombre de déterminants augmente. Ce résultat est remarquable car il permet de construire facilement des fonctions d'essai compactes de qualité croissante sans avoir à optimiser un grand nombre de paramètres comme cela se fait habituellement en QMC. Cette propriété est particulièrement intéressante puisqu'elle facilite grandement l'utilisation automatisée (de type boite noire) des approches QMC pour la chimie.

Mots-Clés: QMC, Monte Carlo quantique, CIPSI

*Intervenant

A.25 KiSThelP: un programme pour la prédiction de propriétés thermodynamiques et le calcul de constantes de vitesse à partir de résultats de chimie quantique

Sébastien Canneaux [1], Frédéric Bohr [1], Eric Hénon *† [2]

[1] Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM) – Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Moulin de la Housse - Bat. 6 51687 Reims cedex 2, BP 39, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) – CNRS : UMR7312, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Moulin de la Housse - Bat. 18 51687 Reims Cedex 2 BP 39, France

Kinetic and Statistical Thermodynamical Package (KiSThelP) is a cross-platform free open-source program developed to estimate molecular and reaction properties from electronic structure data. To date, three computational chemistry software formats are supported (Gaussian, GAMESS, and NWChem). KiSThelP is intended as a working tool both for the general public and also for more expert users. It provides graphical front-end capabilities designed to facilitate calculations and interpreting results.
Some key features are: gas-phase molecular thermodynamic properties (offering hindered rotor treatment), thermal equilibrium constants, TST rate coefficients (TST, VTST) including 1D tunnelling effects, RRKM rate constants, for elementary reactions with well-defined barriers.
These features make this program also well-suited to support and enhance students learning and can serve as a very attractive courseware, taking the teaching content directly from results in molecular and kinetic modelling.

Mots-Clés: quantum chemistry, statistical mechanics, thermochemistry, rate constant, transition state theory, RRKM

*Intervenant
†Auteur correspondant: eric.henon@univ-reims.fr

A.26 Piezoelectricity of BN-doped Graphene mono-, bi-, and tri- layer(s), and their corresponding bulk structures: An *ab initio* description

K. ELkelany , P. Carbonnière * , M. Rérat

Technopole d'Helioparc, 2 av. Du Président Angot, Pau, F-64000, France

In the present work, we report the results of ab initio quantum mechanical techniques to the study of BN-doped graphene sheets and their corresponding bulk structures.
The simulation of mono-, bi-, and tri-graphene layer(s) doped by BN as well as the corresponding bulk structures, is here explored. The structural, energetic, elastic and piezoelectric properties of these sheets in addition to the corresponding bulk structures are computed and analyzed. Both direct and converse - coupled with elastic compliance - piezoelectricity are computed and interpreted in terms of electronic and nuclear contributions.
All the calculations are performed using the CRYSTAL14 program. Graphene in its metallic or semi-metallic state is not intrinsically piezoelectric due to its centrosymmetric crystal structure. Here, we show that merely by substituting some C-C pairs by B-N one, graphene can act as a piezoelectric material. We find that at certain concentration of BN, graphene sheets can acquire piezoelectric coefficient that is nearly 16 times larger than the well-known piezoelectric quartz or 4 times larger than that of 2D h-BN. Piezoelectricity is a macroscopic property, so the corresponding bulk structures are also considered. The obtained piezoelectric coefficients have the same order of magnitude as that for 2D structures, although both graphite and BN bulk structures are non-piezoelectric materials.

Mots-Clés: TD, DFT, delta, rho, push, pull

Références

[1] M Peach, DJ Tozer, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 914, 110 (2009)
[2] T Le Bahers, C Adamo, I Ciofini, Journal of Chemical Theory and Computation, 7, 2498 (2011)
[3] F Pop, F Riobé, S Seifert, T Cauchy, J Ding, N Dupont, A Hauser, M Koch, N Avarvari, Inorg. Chem., 52, 5023 (2013)
[4] F Pop, S Laroussi, T Cauchy, CJ Gomez-Garcia, JD Wallis, N Avarvari, Chirality, 2013. Vol. 25, p. 466-474.
[5] Biet, T.; Fihey, A.; Cauchy, T.; Vanthuyne, N.; Roussel, C.; Crassous, J.; Avarvari, N. Chem. - Eur. J. 2013, 19, 13160–13167.

*Intervenant

A.27 Les différences de densité comme outils de rationalisation des propriétés d'absorption en UV-visible dans un laboratoire de chimie organique !

Thomas Cauchy * , Yohann Morille

Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS : UMR6200, Université d'Angers – UFR Sciences, Bât K., 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France

L'interaction entre un rayonnement UV-visible et la matière est au centre de plusieurs thématiques du laboratoire MOLTECH-Anjou : effet photovoltaïque, transferts de charge photoinduits, dichroïsme circulaire. Les méthodes de calculs basées sur la théorie TD-DFT permettent d'obtenir avec une certaine précision les propriétés des composés moléculaires synthétisés au laboratoire.
Toutefois la TD-DFT n'est pas une " boîte noire " dont la réponse serait toujours facilement compréhensible surtout au moment de dialoguer avec les expérimentateurs. Alors que ces derniers restent attachés à l'idée d'une transition mono-électronique depuis une OM de départ vers une OM d'arrivée, les états excités simulés en TD-DFT sont souvent décrits comme des combinaisons de transitions. La rationalisation par l'analyse topologique entre les OM impliquées devient ainsi un travail extrêmement fastidieux pouvant rapidement débouché vers des erreurs d'interprétations.

La conférence présentera les résultats récents obtenus avec un logiciel maison ABSiCC (Automating Boring Stuff in Computational Chemistry). En programmant certains outils récemment développés ou enrichis par les physico-chimistes de la communauté TD-DFT[1, 2] il a été possible de rationaliser efficacement et pédagogiquement les propriétés de transferts de charge photoinduits de composés électroactifs basés sur le tetrathiafulvalene (TTF) de type push-pull et de proposer des pistes intéressantes concernant le dichroïsme circulaire.[3 – 5]

Mots-Clés: TD, DFT, delta, rho, push, pull

Références

[1] M Peach, DJ Tozer, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 914, 110 (2009)
[2] T Le Bahers, C Adamo, I Ciofini, Journal of Chemical Theory and Computation, 7, 2498 (2011)
[3] F Pop, F Riobé, S Seifert, T Cauchy, J Ding, N Dupont, A Hauser, M Koch, N Avarvari, Inorg. Chem., 52, 5023 (2013)
[4] F Pop, S Laroussi, T Cauchy, CJ Gomez-Garcia, JD Wallis, N Avarvari, Chirality, 2013. Vol. 25, p. 466-474.
[5] Biet, T.; Fihey, A.; Cauchy, T.; Vanthuyne, N.; Roussel, C.; Crassous, J.; Avarvari, N. Chem. - Eur. J. 2013, 19, 13160–13167.

*Intervenant

A.28 Mécanismes de fragmentation des bases ionisées d'ADN/ARN

Henry Chermette *

Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) – IN2P3, CNRS : UMR5280, Université Claude Bernard - Lyon I (UCBL) – 43 boulevard 11 novembre 1918, France

The different fragmentation channels of three ADN and ARN bases, namely cytosine, adenine and guanine have been studied through DFT calculations. The energy dissociation and the fragmentation channels are all calculated from the most stable structure of each base. The elimination of a HCNO molecule is one major dissociation route for all bases, adenine excepted (That last one does not contain an oxygen atom in its structure). The elimination of NH3 (or NH2) molecule is another route common for all studied bases which contain an amino group. However, this last channel is relatively difficult, so that the corresponding peaks in the mass spectra are relatively weakly intense. The CO or HCN (HNC) loss is also investigated for most bases, either directly from the cationic bases or from primary fragments. First results were obtained for uracil [1], and are now comleted for cytosine, adenine and guanine [2].

Mots-Clés: DNA, RNA, bases, mass spectra

Références

[1] PCCP, 2012, 14, 9855-9870; CPL, 2013, 165-169.

[2] submitted.

*Intervenant

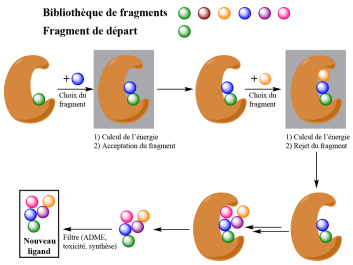
A.29 iSmoog : un algorithme pour la découverte automatisée et rationnelle de nouveaux inhibiteurs de protéines

Nicolas Chéron *† , Eugene Shakhnovich

Department of Chemistry and Chemical Biology – Harvard University, 12 Oxford street, Cambridge, MA 02138, USA, États-Unis

Les méthodes de docking et de criblage virtuel à haut-débit pour la découverte d'inhibiteurs de protéines n'ont pas apporté la révolution espérée dans la recherche de médicaments. La quantité de nouvelles entités moléculaires approuvées par les agences de contrôle continue ainsi de stagner. Le développement d'algorithmes ne reposant pas sur des bibliothèques de molécules préétablies s'est donc avéré nécessaire. De plus, la prise en compte de critères chimique/biochimique en amont est apparue comme essentielle.
Nous présenterons une approche qui consiste à faire croître de nouvelles molécules au sein du site actif d'une protéine. Après avoir introduit un fragment initial au sein de la protéine, cette méthode ajoute progressivement de nouveaux fragments, en évaluant à chaque fois l'énergie d'interaction protéine/ligand, et retient ou non le fragment suivant un algorithme de Metropolis. Une sélection aléatoire des fragments conduirait à des molécules non stables, toxiques ou insolubles. L'analyse de bibliothèques de médicaments a permis d'extraire des propriétés statistiques (quelle est la probabilité qu'un phényl soit lié à un aldéhyde ?) qui sont ensuite utilisées pour la croissance des molécules (qui est ainsi biaisée). Les nouveaux ligands " ressemblent " donc aux molécules de la bibliothèque initiale. Les algorithmes SMoG et FOG développés au sein de notre laboratoire ont donc été réunis et optimisés.
Outre le biais dans la croissance, il est également possible d'analyser les molécules obtenues afin de ne retenir que les ligands présentant les meilleures propriétés phamaco-cinétiques (ADME) et toxicologiques, et accessibles par des voies de synthèse raisonnables. Un autre point crucial consiste à prendre en compte la flexibilité de la protéine : plusieurs études de recherche d'inhibiteurs ont échoué car elles se basaient sur une quantité limitée de conformations de la protéine. Conscients de ces échecs, nous avons développé nos algorithmes en prenant en compte dès le début cette problématique.

Mots-Clés: ligand, inhibiteur, protéine, biochimie, docking, croissance, médicaments



*Intervenant
†Auteur correspondant: ncheron@fas.harvard.edu

A.30 Amyloid fibril aggregation by A-β(16-22) and the shear-flow effects

Mara Chiricotto *† [1], Simone Melchionna [2], Philippe Derreumaux [1], Fabio Sterpone [1]

[1] Institut de Biologie Physico-Chimique (IBPC) – CNRS : UPR9080 – 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France, France

[2] Consiglio Nazionale delle Ricerche- Institute for Chemical and Physical Processes (CNR-IPCF) – Dipartimento di Fisica – Università La Sapienza P.le A. Moro 2, 00185 Rome, Italy, Italie

The aggregation of misfolded amyloid proteins into fibrils is a hallmark of several neurodegenerative diseases such as Alzheimer's, Parkinson's, and Huntington's. The structural characterization of self-assembled fibrils formed by β-amyloid and understanding the fibrilization mechanisms are of crucial interest for the prevention of their formation and for medical applications. It was demonstrated experimentally that the formation of fibrils is accelerate via agitation and under fluid shear-flow [1].

We studied the trimer of the seven-residue peptide called A-β(16-22), a useful model system for physical studies of amyloid fibril formation. We performed extensive replica exchange molecular dynamics (REMD) with a new version of the coarse-grained (CG) force field for proteins OPEP, including ion pairs interactions, which are treated effectivity [2]. The most stable conformations extracted from the REMD simulations were used as the starting point for molecular dynamics simulations performed with an in-house developed code (MUPHY/OPEP)[3, 4], which allows us to couple the CG model with hydrodynamic interaction and testing the effect of shear flow.

Clustering analysis shows the most probable aggregation states, for which we determined microscopic properties and monitor the stability as a function of temperature and shear flow. We also investigated a bigger system, 20-mer, and observed the starting of the formation of fibrils.

Mots-Clés: β-amyloid proteins, replica exchange molecular dynamics, coarse, grained simulations, MUPHY, hydrodynamic effects.

Références

[1] Hamilton-Brown, Paul, et al. "How does shear affect Aβ fibrillogenesis?." The Journal of Physical Chemistry B 112.51 (2008): 16249-16252.

[2] Sterpone, Fabio, et al. "Importance of the ion-pair interactions in the OPEP coarse-grained force field: parametrization and validation." Journal of Chemical Theory and Computation 9.10 (2013): 4574-4584.

[3] Sterpone, Fabio, et al. "The OPEP protein model: from single molecules, amyloid formation, crowding and hydrodynamics to DNA/RNA systems."Chemical Society reviews (2014).

[4] Sterpone F., Derreumaux P., Melchionna S., in preparation.

*Intervenant

†Auteur correspondant: chiricotto@ibpc.fr

A.31 Etude des interactions 8-hydroxyquinoleine/Al(111) : vers une protection de l'aluminium contre la corrosion

Fatah Chiter [1], Corinne Lacaze-Dufaure * [2], Hao Tang [3], Nadine Pebere [1]

[1] Centre interuniversitaire de recherche et d'ingenierie des matériaux (CIRIMAT) – CNRS : UMR5085, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT – 4 allée Emile Monso BP 44362 31030 Toulouse cedex 04 France, France

[2] Centre interuniversitaire de recherche et d'ingenierie des matériaux (CIRIMAT) – CNRS : UMR5085, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT – 4 allée Emile Monso BP 44362 31030 Toulouse cedex 04 France, France

[3] Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES) – CNRS : UPR8011 – 29 Rue Jeanne Marvig - BP 4347 31055 TOULOUSE CEDEX 4, France

La maîtrise de la corrosion des alliages d'aluminium est un enjeu économique majeur. Dans le domaine aéronautique, la protection des surfaces métalliques contre la corrosion est basée sur l'utilisation de traitements et revêtements de surface appropriés. Ainsi, la recherche d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement conduit à s'intéresser à des molécules organiques. Des études électrochimiques ont montré que la molécule de 8-hydroxyquinoléine (8-HQ - figure) est un inhibiteur de la corrosion de l'aluminium et de l'alliage 2024 (AlCu4 %)[1]. Mais le mécanisme associé au processus d'inhibition de la corrosion n'est pas totalement élucidé. Afin d'apporter des informations à l'échelle atomique pouvant conduire à une compréhension plus poussée de ce mécanisme, nous menons des études sur l'adsorption de la molécule 8-HQ et de ses dérivés (tautomère et 8-HQ déshydrogénée) sur la surface d'Al(111); ceci nous permettra de décrire les phénomènes physico-chimiques mis en jeu à l'interface molécule organique/substrat. Nous mettons en œuvre une approche périodique à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons simulé l'adsorption de la molécule 8-HQ, de son tautomère et de la 8-HQ déshydrogénée sur une surface d'Al(111) pour des taux de recouvrement allant jusqu'à une monocouche complète. Les calculs ont été réalisés en prenant en compte les interactions faibles de type Van der Waals (VdW) existant à l'interface molécule/substrat (DFT-D [2]) . L'analyse des résultats montre la présence d'états physisorbés et d'états chimisorbés selon la molécule adsorbée et le taux de recouvrement imposé. L'analyse de la distribution de charge (analyse de Bader) montre un transfert d'électrons du substrat vers les molécules.

Mots-Clés: Adsorption, Al(111), inhibiteur de corrosion, DFT

*Intervenant

A.32 Etude quantique (DFT) de la fluorescence inhabituelle d'un derivés de rhodacylopentadiène

Karine Costuas * [1], Abdou Boucekkine [1], Marie-Hélène Thibault [2], Andrew Beeby [2], Andrei Batsanov [2], Azzam Charaf-Eddin [3], Denis Jacquemin [3], Jean-François Halet [1], Todd Marder [4], Andreas Steffen [4]

[1] Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Institut National des Sciences Appliquées (INSA) - Rennes, Universite de Rennes 1, CNRS : UMR6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] – Campus de Beaulieu - Bât. 10 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France

[2] Department of Chemistry [Durham] – South Road, Durham DH1 3LE, United Kingdom, Royaume-Uni

[3] Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM) – CNRS : UMR6230, Université de Nantes – UFR des Sciences et des Techniques - 2 rue de la Houssiniere BP 92208 - 44322 NANTES Cedex 3, France

[4] Institut für Anorganische Chemie [Würzburg] – Am Hubland D-97074 Würzburg, Allemagne

En collaboration, avec l'équipe de Todd Marder (Würtzburg, Allemagne), nous nous sommes intéressés à une famille de composés du type 2,5-bis(p-R-arylethynyl)rhodacyclopentadiène. Ces systèmes montrent des propriétés de luminescence complètement inhabituelles avec une forte fluorescence et pas de phosphorescence.[1]. Le phénomène de conversion inter-système semble donc défavorable bien que les composés comportent un atome de rhodium, métal présentant un fort couplage spin-orbite atomique. En effet, les nombreux complexes de rhodium apparentés synthétisés jusqu'alors sont phosphorescents. Notre but a été de comprendre cette particularité avec une approche théorique s'appuyant sur l'optimisation des états excités par des méthodes couplées TDDFT/optimisation de géométrie (Gaussian09). Les études de probabilité de transition entre états singulet et états triplet ont été étudiés avec le logiciel ADF en prenant explicitement en compte le couplage spin-orbite. La compréhension des phénomènes observés permettent d' orienter les prochaines synthèses en vue de moduler les propriétés optiques par des changements structuraux préalablement étudiés théoriquement.

Mots-Clés: luminescence, organométallique, DFT, TD, DFT, couplage spin, orbite

Références

[1] A. Steffen et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 2349

*Intervenant

A.33 Comportement thermodynamique et mécanique des matériaux poreux flexibles : une vision unifiée

François-Xavier Coudert *† [1], Anne Boutin [2], Alain Fuchs [1]

[1] Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, Paris, France – CNRS : UMR8247, Chimie ParisTech – France

[2] Processus d'Activation Sélective par Transfert d'Energie Uni-électronique ou Radiatif (PASTEUR) – CNRS : UMR8640, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, École normale supérieure [ENS] - Paris – 24 Rue Lhomond 75231 PARIS CEDEX 05, France

La découverte d'un grand nombre de matériaux nanoporeux flexibles de la famille des MOFs (Metal–Organic Frameworks), qui réagissent à des stimuli physico-chimiques comme l'adsorption par des modifications importantes de leur structure cristalline (Fig. 1) a nécessité le développement d'une nouvelle gamme d'outils théoriques. [1] Nous avons donc développé une large gamme d'outils théoriques pour explorer ce domaine, alliant les calculs de chimie quantique, la dynamique moléculaire ab initio, les simulations Monte Carlo classique, et des modèles mésoscopiques de déformation élastique. Cette méthodologie a permis quelque beaux succès récent : mise en évidence d'une "signature" dans le régime élastique des transitions structurales [1], prédiction de nouvelles phases inconnues expérimentalement (mais récemment confirmées) [2], présence de défauts structuraux corrélés formant des nano-domaines [3], mécanisme d'amorphisation sous pression de matériaux de la famille ZIF [4].

Par ailleurs, nous avons développé des modèles théoriques (analytiques ou numériques) permettant d'analyser et de rationaliser les données expérimentales brutes comme les isothermes d'adsorption mesurées lors de caractérisations de routine. [5, 6]

Mots-Clés: matériaux nanoporeux, metal, organic frameworks, thermodynamique statistique, adsorption, pression

Références

[1] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs and F.-X. Coudert, Phys. Rev. Lett., 2012, 109, 195502

[2] A. U. Ortiz, A. Boutin and F.-X. Coudert, Chem. Commun., 2014, DOI: 10.1039/C4CC00734D

[3] M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert, and A. L. Goodwin, Nat. Commun., 2014 (accepted for publication)

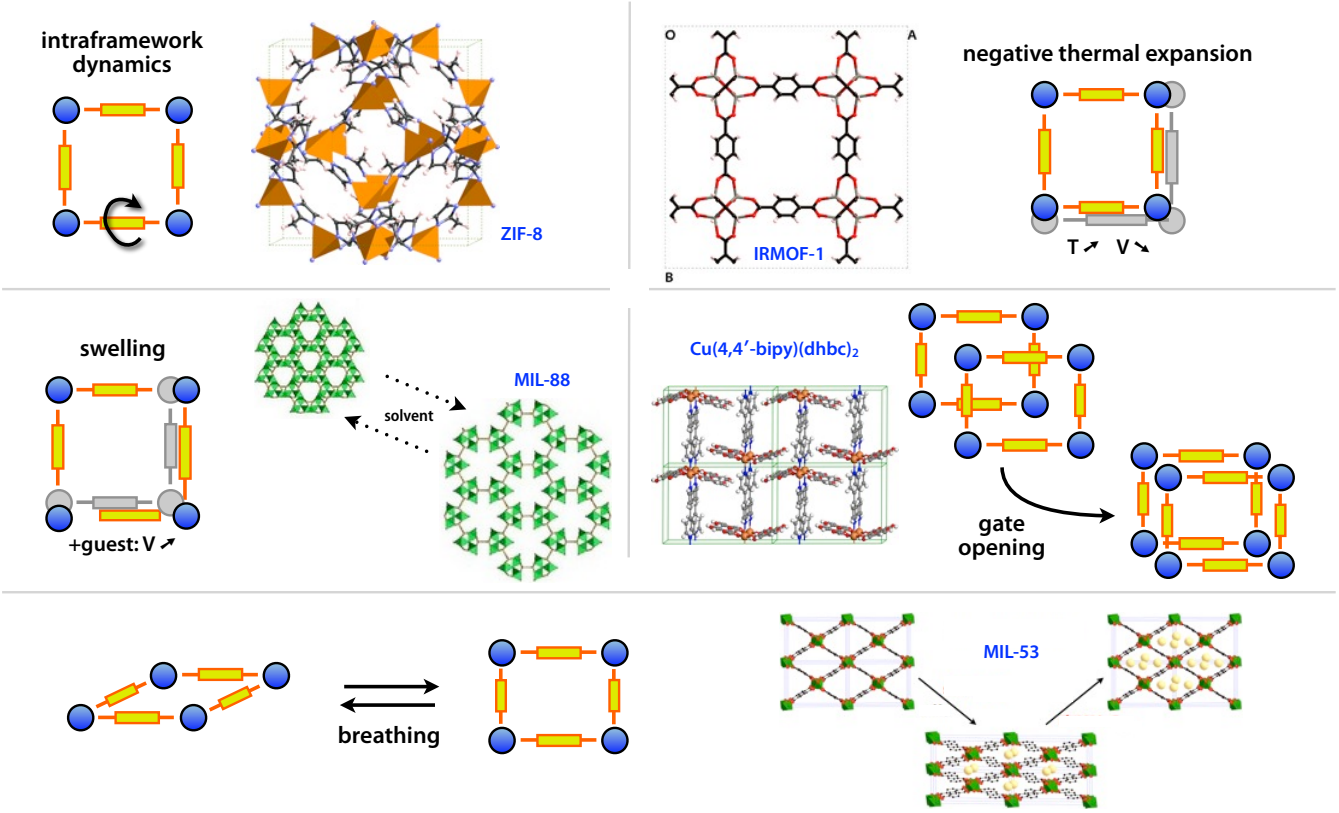
[4] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs and F.-X. Coudert, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 1861–1865.

[5] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 14294.

[6] Review: F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, ChemPhysChem 2011, 12, 247.

*Intervenant

†Auteur correspondant: fx.coudert@chimie-paristech.fr


intraframework dynamics
ZIF-8
IRMOF-1
negative thermal expansion
T↗ V↘
swelling
+guest: V↗
solvent
MIL-88
Cu(4,4′-bipy)(dhbc)2
gate opening
breathing
MIL-53

A.34 Diacetyl - Water hydrated complexes: Energetic and topological analysis

Damien Dargent * , Bruno Madebene * † , Esmaïl Alikhani * ‡

De la Molécule aux Nanos-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS) – CNRS : UMR8233, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Université Pierre et Marie CURIE Bâtiment F 4, place Jussieu - 75252 PARIS Cedex 05, France

The diacetyl:(water)n=1,12 complexes have been studied using ab initio and DFT methods with Pople and correlation consistent basis set. Two 1:1 conformers have been calculated at the Coupled-cluster (CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ) level. The binding energy of both complexes lies around 28 kJ/mol. From the topological point of view, both conformers present a direct (HO)H—O(C) hydrogen bonding between the water molecule and carbonyl oxygen and also a secondary link between the C-H bond of methyl group and water oxygen lone pair.
Taking the geometrical and energetic results obtained with CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ as reference data, we were able to calibrate the most suitable density functional to study these types of hydrogen-bonded complexes. Over several available density functional, it has been shown that two functional families are the best for our study: the range-separated hybrid (RSH) functionals and the double-hybrid (DH) functionals. Nevertheless, it should be noted that the RSH functional calculations are less demanding than the functional DH. This advantage is especially important in studies of the first hydration shell of the central diacetyl molecule where twelve water molecules form a ring around it.
At each step of addition of H_2O, topological analysis - ELF (Electron Localization Function) and AIM (Atoms in Molecules) - of the different hydrogen bonding sites is performed, to provide a chemical description for the hydrated network growth. The topological analysis rationalizes and complements the cooperative effect during the formation of the first solvation shell.

Mots-Clés: hydrogen bonding, microsolvation, CCSD(T), DFT, AIM/ELF topology

*Intervenant
†Auteur correspondant: bruno.madebene@upmc.fr
‡Auteur correspondant: esmail.alikhani@upmc.fr

A.35 Principes, performances et applications de la DFT sous contrainte dans deMon2k

Aurélien De La Lande * [1], Natacha Gillet [1,2], Bernard Lévy [1], Isabelle Demachy [1], Etienne Mangaud , Jan Rezac

[1] Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France
[2] Departament de Quimica Fisica i Analitica – Universitat Jaume I, 12071 Castellon de la Plana, Espagne

La DFT sous contrainte (cDFT) permet de définir des états quasi-diabatiques de manière ad hoc en DFT. Cette description diabatique est par exemple utile pour décire les processus de transferts de charge entre des fragments moléculaires. Sur cette affiche nous présentons l'implémentation de la cDFT dans le logiciel deMon2k, laquelle tire pleinement partie de l'utilisation de densités électroniques auxiliares pour accélerer les temps de calculs. Nous présentons plusieurs exemples d' applications de la méthode: pour la modélisation des transferts d'électrons dans les protéines, incluant la modélisation des processus de décohérence entre états électroniques, la calibration de modèles d'Hamiltonien pour réaliser des dynamiques dissipatives ou encore le calcul des énegies de transferts de charges entre fragments moléculaires.

Mots-Clés: DFT, densités auxiliars, transfert d'électronss transferts d'hydruress QM/MMs dynamique moléculaire

*Intervenant

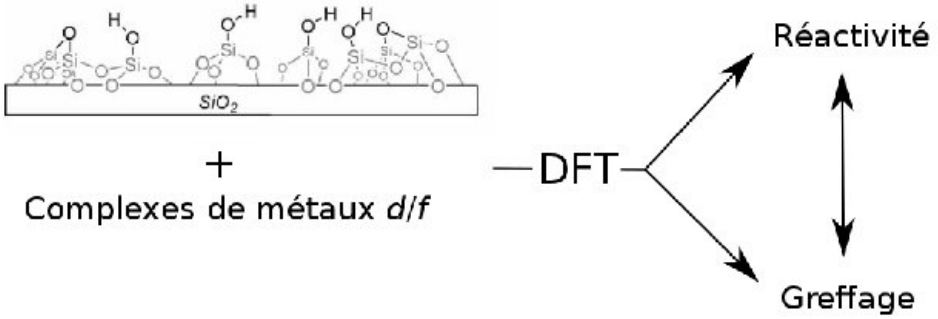
A.36 Complexes de métaux d/f greffés sur silice : Structure et Réactivité

Iker Del Rosal * , Romuald Poteau , Laurent Maron

Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO) – CNRS : UMR5215, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] - Toulouse – 135 rue de Rangueil 31077 TOULOUSE CEDEX 4, France

L'importance de la catalyse aussi bien d'un point de vue économique (industriel) que pour le respect de l'environnement exige l'utilisation de catalyseurs de plus en plus performants. Une des approches possibles pour atteindre cet objectif est d'avoir une meilleure distribution et définition des sites actifs. Une des façons d'obtenir ce contrôle est la catalyse supportée. Cette méthode combine les avantages de la catalyse homogène (bonne activité et sélectivité) avec ceux de la catalyse hétérogène (recyclage du catalyseur, séparation facile des produits issus de la réaction ...). Cependant, la détermination expérimentale du mode de greffage du catalyseur reste un sujet de controverse. De ce fait, il est nécessaire de réaliser une étude conjointe théorie/expérience afin d'apporter quelques éléments de réponse à cette problématique.
Dans une première partie de cet exposé, nous étudierons la réaction de greffage de différents catalyseurs sur une surface de silice partiellement deshydroxylée à 300 ou 700°C[1 – 3]. Dans ce cas, nous essayerons d'identifier le(s) mode(s) de greffage pouvant avoir lieu en fonction de la nature du traitement thermique de la silice (300 ou 700°C) et quels sont les outils théoriques qui permettent de comprendre le mode de greffage. Dans un deuxième temps, nous donnerons des résultats concernant différentes réactions de catalyse supportée.

Mots-Clés: DFT, Silice, Catalyse Supportée, Métaux d/f



Références

[1] I. del Rosal, I. C. Gerber, R. Poteau and L. Maron, J. Phys. Chem. A, 114 :6322–6330, 2010

[2] H. Staub, I. Del Rosal, L. Maron, F. Kleitz and F.-G. Fontaine. J. Phys. Chem. C, 116 : 25919-25927, 2012

[3] N. Popoff, J. Espinas, J. Pelletier, B. Macqueron, K. C. Szeto, O. Boyron, C. Boisson, I. Del Rosal, L. Maron, A. De Mallmann, R. M. Gauvin and M. Taoufik. Chem. A Eur. J., 19 : 964-973, 2012

*Intervenant

A.37 Comprendre les modulations de couleur dans les pigments visuels : une approche théoriques sur des équivalents de rhodopsines.

Baptiste Demoulin * , Ivan Rivalta , Elise Dumont , Marco Garavelli†

Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

Comprendre la photochimie et la photophysique de chromophores de type rétinal dans les protéines et en solution pourrait mener à des avancées significatives dans la conception d'appareils opto-électroniques de taille nanométrique efficaces. Nous employons ici un protocole QM/MM hybride, basé sur les niveaux de calculs CASSCF//CASPT2/AMBER pour étudier trois protéines modifiées par bio-ingénierie pour imiter le comportement d'un pigment visuel, la rhodopsine. Ces protéines lient un chromophore, le rétinal, via un base de Schiff protonée, malgré l'absence de contre-ion à proximité, et présentent des différences significatives quant à leur énergie d'absorption maximale, en fonction des mutations effectuées, selon leur proximité avec le site où est lié le rétinal. En combinant des méthodes multi-références ab initio et une description au niveau mécanique moléculaire de l'environnement, nous avons caractérisé divers effets, parmi lesquels les distorsions structurelles du rétinal et l'hydrophobicité de la protéine, qui affectent l'excitation verticale du chromophore.

Mots-Clés: Rétinal, QM/MM, CASPT2, AMBER, opsin shift

*Intervenant

†Auteur correspondant: marco.garavelli@ens-lyon.fr

A.38 Toward a new hybrid proton conductor: lanthanum niobate layered perovskites as a source of tailorable surfaces

Stefania Di Tommaso *† [1,2], Vincenzo Renda [2], Adriana Mossuto Marculescu [2], Francesco Giannici [2], Antonino Martorana [2], Carlo Adamo [1], Frédéric Labat [1]

[1] Chimie ParisTech – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – France
[2] Università degli studi di Palermo – Italie

The modification of metal oxide surfaces with organic moieties has been widely studied as a method of preparing organic-inorganic hybrid materials for various applications. Among inorganic oxides, the ion-exchangeable layered perovskites [1], materials composed by perovskite-like slabs and intercalated cations, stimulated authors' interest in reason of some encouraging electronic and reactive properties. In particular it is well known that the interlayer surface of such materials in their protonated form can be easily functionalized with organic groups (such as alcohols [2 – 3] or organophosphonic acids [4]) thus allowing the production of stable hybrid materials with new electronic and reactive features.
As a first step to design a new inorganic-organic hybrid proton conductor, a comprehensive theoretical investigation of the $MLaNb_2O_7$ (M=H, Li, Na, K, Rb and Cs) series of ion-exchangeable layered perovskite is presented. In particular, their structural and electronic properties have been investigated by periodic calculations in the framework of DFT. A general very good agreement with the available experimental data has been found. The protonated compound ($HLaNb_2O_7$) has been then functionalized with imidazole trying two different settings: in the first arrangement the molecule is adsorbed on the layered oxide exposing the interlayer surface, in the second the organic moiety is just put between two perovskites slabs. This latter model, including the effect of the confinement, allowed to better reproduce the experimental structural XRD data and ^{13}C-NMR measurements of the hybrid system.

Mots-Clés: layered perovskites, proton conductor

Références

[1] Schaak, R. E. and Mallouk T. E., Chem. Mat. 2002, 14, 1455-1471.
[2] Takahashi S. et al., Inorg. Chem. 1995, 34, 5065-5069.
[3] Suzuki H. et al., Chem. Mater. 2003, 15, 636-641.
[4] Shimada, A. et al., Chem. Mat. 2009, 21, 4155-4162.

*Intervenant
†Auteur correspondant:

A.39 Catalyse enzymatique en solvants organiques : Subtilisin Carlsberg dans l'hexane

Dominik Domin *† , Kakali Sen , Aoife C. Fogarty , Elise Duboué-Dijon , Damien Laage

Processus d'Activation Sélective par Transfert d'Energie Uni-électronique ou Radiatif (PASTEUR) – Ecole Normale Supérieure-PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06, CNRS : UMR8640 – 24 Rue Lhomond 75231 PARIS CEDEX 05, France

Alors que leur environnement naturel est aqueux, il a été montré expérimentalement que beaucoup d'enzymes peuvent conserver leur activité catalytique dans des solvants organiques non polaires. Leur activité catalytique augmente alors considérablement en présence de sels ou de petites quantités de l'eau. Du point de vue théorique, il reste beaucoup de questions ouvertes sur le fonctionnement de ces faibles quantités de molécules d'eau sur l'activité des enzymes dans les solvants organiques. Une hypothèse est que l'eau agisse comme un lubrifiant qui facilite les mouvements conformationnels de l'enzyme. D'autres hypothèses mettent en avant le rôle de diélectrique de l'eau influant sur l'environnement électrostatique de l'enzyme. Pour tester ces différentes hypothèses, nous nous concentrons dans un premier temps sur une enzyme spécifique, la Subtilisin Carlsberg, notamment sur la première étape d'une réaction de trans-esterification catalysée par celle-ci dans l'hexane.
Nous modélisons ce système avec des méthodes hybrides QM/MM pour déterminer si la première réaction SN2 est coordonnée avec un transfert de proton ou si ce sont des réactions séquentielles. Ensuite les énergies d'activation et de réaction sont calculées en DFT sur des centaines de configurations du système pour obtenir les paramètres d'un champ force de type " Empirical Valence Bond ". Les énergies libres d'activation issues de calculs dynamique moléculaire classique ont confirmé la validité de ces paramètres. Les résultats de nos calculs seront comparés avec des données expérimentales disponibles dans la littérature.[1 – 2]

Mots-Clés: catalyse enzymatique, Subtilisin Carlsberg, QM/MM, Empirical Valence Bond

Références

[1] Proc. Natl. Acad. Sci., 103, 5706 (2006).
[2] J. Am. Chem. Soc., 131, 4294 (2009).

*Intervenant
†Auteur correspondant: dominik.domin@ens.fr

A.40 Adsorption on grain surfaces: simulation of the mechanism determining the interstellar species observation

Mikhail Doronin *

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Not taking into account the mechanisms of adsorption/ desorption of the atoms and molecules at the surfaces available in the interstellar environment could lead to serious flaws in the founding hypotheses of astrochemistry. It is fundamental to determine how much gas-grain interaction impacts other chemical processes (reactivity, selectivity and so on). Database of reliable adsorption energies of interstellar species for the different surfaces available in space is required.

In this work theoretical end experimental approaches are used complimentary to identify the adsorption energy, a single parameter quantifying the equilibrium between the adsorbed and free species.

As an example, Ar/Kr/Xe adsorption on water ice is studied, which is relevant for planetology case (noble gas depletion in Titan atmosphere). Theoretical study of Na/K adsorption on water ice is also presented, important for comet study. Further direction of research is the adsorption of organic molecules.
From the side of the theoretical chemistry, periodic DFT calculations with VASP code are performed. Grimme dispersion correction is used to account for the Van-der-Waals interaction, which plays a significant role in adsorption.
The experimental part consists of doing the temperature-programmed desorption to probe the adsorption energy.

Mots-Clés: DFT, VASP, adsorption

*Intervenant

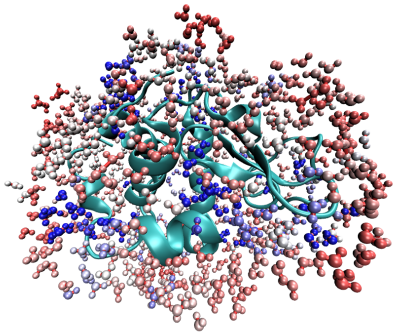
A.41 Dynamique d'hydratation des protéines

Elise Duboué-Dijon * , Aoife C. Fogarty , Damien Laage†

Processus d'Activation Sélective par Transfert d'Energie Uni-électronique ou Radiatif (PASTEUR) – Ecole Normale Supérieure-PSL Resarch University, Département de chimie, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris06, CNRS : UMR8640 – 24 Rue Lhomond 75231 PARIS CEDEX 05, France

La dynamique de la couche d'hydratation entourant les protéines joue un rôle essentiel dans des processus biochimiques majeurs tels que la catalyse enzymatique ou le repliement de protéines [1]. Cependant les propriétés de cette couche d'eau sont actuellement largement débattues, certaines expériences concluant que la couche est très visqueuse alors que d'autres mesurent une labilité voisine de celle du bulk [2]. Afin de décrire l'origine microscopique et l'ampleur des perturbations dynamiques induites par une protéine sur sa couche d'hydratation, nous avons précédemment développé un modèle théorique appuyé sur des simulations de dynamique moléculaire [2] qui reproduit bien les données à température ambiante. Cependant, de façon inattendue, des expériences récentes de RMN ont suggéré qu'à très basse température la dynamique de réorientation de l'eau pourrait être plus rapide dans la couche d'hydratation que dans le bulk. Dans ce travail, nous proposons donc un modèle étendu décrivant la dynamique de la couche d'hydratation des biomolécules sur toute la gamme de températures étudiées. Nous démontrons en particulier les rôles importants joués par la topologie de la surface de la protéine et par les fluctuations de structure locale de la couche d'eau [3]. Ce modèle est appliqué à la cartographie de la dynamique de l'eau autour de deux protéines, l'ubiquitine et une protéine antigel, apportant une compréhension moléculaire des propriétés locales de la couche d'hydratation de ces protéines avec une résolution spatiale inaccessible expérimentalement.

Mots-Clés: dynamique de l'eau, protéines, couche d'hydratation



Références

[1] Levy Y. et Onuchic J.N., Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct., 35, 389-415 (2006).

[2] Fogarty A.C., Duboué-Dijon E., Sterpone F., Hynes, J.T. et Laage D., Chem. Soc. Rev., 42, 5672-5683 (2013).

[3] Duboué-Dijon E., Fogarty A.C. et Laage D., J. Phys. Chem. B, 118 , 1574-1583 (2014).

*Intervenant

†Auteur correspondant: damien.laage@ens.fr

A.42 Amination Sélective des Alcools

Alexandre Dumon * [1], Carine Michel [2], Philippe Sautet† [2], Floryan Decampo [3], Marc Pera-Titus [3]

[1] Laboratoire de Chimie (LC) – Solvay (France), CNRS : UMR5182 – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[2] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[3] Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L) – Solvay (China) C., Ltd. 3966 Jin Du Rd., Xin Zhuang Industrial Zone, Shanghai 201108, China, Chine

Avec l'avènement de l'utilisation de la biomasse et le besoin de synthèses éco-efficientes, il est important de créer des catalyseurs hétérogènes adéquats industriellement, afin de bien maitriser l'amination des alcools. Si des catalyseurs efficaces utilisant pour réaction test l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline existent déjà [1], l'amination d'alcools aliphatiques ou polyols par l'ammoniac reste encore problématique car les amines aromatiques sont plus réactives que l'ammoniac.
Ce travail vise à étudier l'amination d'alcools par l'ammoniac sur des catalyseurs métalliques supportés, par DFT.
La réaction est divisée en trois étapes majeures : (1) L'adsorption et la déshydrogénation de l'alcool sur la surface du catalyseur, (2) le couplage C-N en solution ou phase gaz, puis (3) hydrogénation de l'imine, sur la surface, par les H adsorbés sur la surface durant (1) [2].
Nous avons réalisé une étude mécanistique des étapes (1) et (3) sur les facettes (111) du Pd et Ni., avec pour alcool le méthanol et pour amine l'ammoniac.
Étant donné qu'il s'agit de doubles liaisons, chaque étape se fait en deux étapes élémentaires, et peut prendre deux chemins réactionnels. Ces chemins ont été comparés en utilisant la théorie de span énergétique, qui nous a permis non seulement de déterminer le chemin préférentiel et l'énergie d'activation apparente, mais aussi quels étaient l'intermédiaire et l'état de transitions limitant.
Le Pd et le Ni possèdent des comportement identiques. Ils favoriseront tout deux les chemins ayant pour intermédiaire un radical alkyl.
Ils possèdent aussi des énergies d'activation apparentes identiques (environ 125 kJ/mol). L'intermédiaire et l'état de transition limitant sur le Pd sont le CH_2NH_2 et celui de la première déshydrogénation.
Sur le Ni, ce sont la première hydrogénation et la méthylamine qui limitent la réaction.

Mots-Clés: DFT, amination, alcools, Pd, Ni

Références

[1] Shimizu et al. ACS Catalysis : 998-1005, 2013
[2] Kazuya et al. Chem Eur J, 7199-7207, 2010

*Intervenant
†Auteur correspondant:

A.43 Theoretical approach to molecular adsorption on interstellar grains

Yves Ellinger * [1], Marie Lattelais * [2], Françoise Pauzat * [1]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France
[2] Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – 46 allée d'Italie 69007 Lyon, France

It is well known that gas phase chemistry alone cannot account for the diversity of complex organic molecules observed in the interstellar medium (ISM) and that chemical processes involving at least one adsorbed partner, have to be considered. The mobility of the chemical species on the surface of the grains and the equilibrium between the molecules that remain on the surface and those returning to the gas phase will depend of the adsorption energies critically. These energies can be determined by temperature programmed desorption (TPD) experiments or, alternatively, from first principle theoretical calculations, both methods supporting one another1. In this work, three model surfaces, i.e., periodic representations of solid water in the form of hexagonal ice composed of bi-layers of water molecules, an infinite surface of graphene and a periodic slab of hydroxylated silica, have been used. The theoretical approach is based on periodic DFT whose implementation relying on plane waves expansions removes the artifacts created by limited clusters and finite basis sets.
The results presented here are part of a systematic survey of the adsorption of volatiles of increasing complexity currently under investigation. A special effort has been devoted to oxygen-containing molecules (such as for example H_2O, CO_2, H_2CO, CH_3OH, ...) adsorbing onto water ice since this substrate is considered a major player in the synthesis of those species. We report also the adsorption energies of simple molecules and radicals together with COMs that contain the functional groups the most important for astrochemistry (-COOH, -OH, -NH_2, -CN, amino acids ...). Finally, a comparison of the three model surfaces is discussed, illustrated by two demonstrative cases, the adsorption of H_2 and the adsorption of the four CHON isomers, HNCO, HOCN, HCNO and HONC.

Mots-Clés: Adsorption, ice, graphene, silica, astrochemistry

*Intervenant

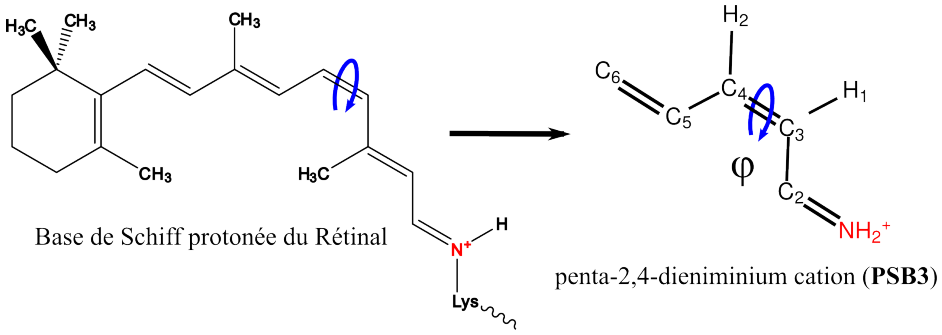
A.44 Photoisomerization Dynamics of a Retinal Model

Julien Eng *† , Etienne Gindensperger

Laboratoire de Chimie Quantique (LCQ) – CNRS : UMR7177, université de Strasbourg – 1 rue Blaise Pascal BP 296 R8 67008 Strasbourg Cedex, France

Le photoisomérisation impliquée dans la première étape du cycle de vision est la plus efficace trouvée dans la nature (200 fs et un rendement de 67% [1],[2]).
Cette photoisomérisation a lieu au travers d'une intersection conique qui agit comme un entonnoir ultra-rapide entre l'état électronique excité et l'état fondamental.
Afin de mieux comprendre ce processus quantique, nous nous intéresserons à l'étude d'un système minimal du rétinal : le cation penta-2,4-dièniminium (PSB3), et nous explorerons les surfaces d'énergie potentielle selon quelques dimensions nucléaires impliquées dans la photoisomérisation. Notre étude met en évidence l'importance des mouvements hors du plan des hydrogènes de la double liaison siège de la photoisomérisation (mouvements HOOP [3],[4]), qui nous permettent d'atteindre l'intersection conique pour un angle de torsion inférieur à 90°. Ces mouvements modulent l'orientation des orbitales p des carbones de la liaison centrale de façon à ce qu'elles soient orthogonales à des angles de torsion différents de 90°.

Mots-Clés: Photoisomérisation, Dynamique Quantique, surfaces d'energie potentielle, HOOP, rétinal, PSB3, Intersection conique



Références

[1] R. A. Mathies, C. H. Brito Cruz, W. T. Pollard and C. V. Shank, Science.,1988, 240, 777-779
[2] F. Lumento, V. Zanirato, S. Fusi, E. Busi, L. Latterini, F. Elisei, A. Sinicropi, T. Andruniow, N. Ferré, R. Basosi and M. Olivucci, Angew. Chem.,2007, 119, 418-424
[3] I. Schapiro, M. Ryanzantsev, L. M. Frutos, N. Ferré, R. Lindh and M. Olivucci, J. Am. Chem. Soc.,2011, 133, 3354-3364
[4] N. Klaffki, O. Weingart, M. Garavelli and E. Spohr, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 14299-14305

*Intervenant
†Auteur correspondant: eng@unistra.fr

A.45 Prédire les propriétés physico-chimiques dangereuses des substances chimiques à l'aide de modèles QSPR

Guillaume Fayet * , Patricia Rotureau

Direction des Risques Accidentels – INERIS – Parc Technologique Alata BP2 60550
Verneuil-en-Halatte, France

Les modèles QSPR (pour Quantitative Structure Property Relationship) sont des méthodes prédictives de propriétés macroscopiques sur la base des structures moléculaires des substances chimiques. Ils ont été principalement employés en biologie et en toxicologie mais le sont aussi de manière croissante pour utilisation pour des propriétés physico-chimiques [1].
Dans le cadre de la règlementation européenne REACH, leur développement est encouragé comme alternative aux essais expérimentaux. Ils sont également utilisés dans le cadre de criblages pour sélectionner des composés avec des propriétés fonctionnelles données ou/et présentant les propriétés dangereuses les moins importantes possibles (ex. inflammabilité, explosibilité, comburance).
Pour évaluer la fiabilité de ces modèles, l'OCDE a proposé cinq principes de validation des modèles QSPR en vue de leur utilisation dans un cadre règlementaire [2] : définition de la propriété visée, transparence de l'algorithme, définition du domaine d'applicabilité, performances du modèles et, si possible, interprétation mécanistique.
Dans ce contexte, l'INERIS développe des modèles QSPR pour la prédiction des propriétés physico-chimiques dangereuses des substances chimiques, telles que l'explosibilité des composés nitrés, la stabilité thermique des peroxydes organiques ou l'inflammabilité des amines. Pour se faire, les outils de chimie quantique permettent non seulement de calculer des descripteurs moléculaires pertinents (notamments issus de la DFT Conceptuelle) mais aussi de mettre en évidence les mécanismes chimiques sous-jacents. Ces modèles sont développés en accord avec les principes de validation de l'OCDE en vue de leur acceptation au niveau européen par le JRC (Joint Research Center) et de leur intégration dans des outils existants tels que la QSAR Toolbox de l'EChA (Agence européenne des produits chimiques) et de l'OCDE [3].

Mots-Clés: QSPR, DFT, Hazardous properties

Références

[1] J. C. Dearden, P. Rotureau, G. Fayet, SAR QSAR Environ. Res., 2013, 24, 279-318.
[2] Guidance document on the validation of (quantitative) structure–activity relationships [(Q)SAR] models. OECD, 2007.
[3] http://www.qsartoolbox.org.

*Intervenant

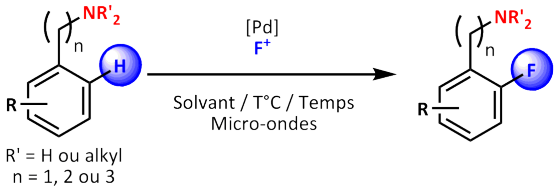
A.46 Étude théorique de la fluoration d'aryle catalysée par le palladium

Paul Fleurat-Lessard * † [1,2], Christelle Testa [2], Julien Roger [2], Jean-Cyrille Hierso [2]

[1] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) – Université de Bourgogne, CNRS : UMR6302 – 9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 Dijon Cedex, France

En effet, les dérivés fluorés, et en particulier les aromatiques, sont très présents en chimie médicinale car ils facilitent la biodisponibilité, la distribution, le métabolisme et l'adsorption des médicaments.[1] Une autre application d'importance concerne la tomoscintigraphie par émission de positons (PET en anglais) qui utilise des radiotraceurs à base de Fluor 18. La demie-vie du $^{1}8F$ est de 109,7 mn : la synthèse, la purification et l'injection des radiotraceurs doivent se faire aussi vite que possible. [2]
Cependant, jusqu'à récemment, l'introduction d'un fluor dans la structure d'un médicament potentiel demandait des conditions de synthèse difficiles. Plusieurs auteurs ont cherché des conditions plus douces et plus générales, entre autres catalysées par le palladium. Deux voies sont envisageables suivant la source de fluor : nucléophile " F-" ou électrophile " F+" comme illustré Schéma 1.
La voie " électrophile " a déjà été utilisée pour la fluoration des dérivés de la 2-phénylpyridine par exemple.[3] Le groupe OMBC3 de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne étudie actuellement la fluoration électrophile de dérivés de la benzylamine (Schéma 2). Cette formation de liaison C(sp2)–F, à haute valeur ajoutée synthétique, sera ensuite étendue à d'autres dérivés aminés tels que des macrocycles azotés.
Cette affiche présentera l'étude théorique du mécanisme de cette réaction. Nous montrerons les différentes voies en compétition. En particulier, nous détaillerons comment le choix du substituant aromatique permet d'orienter le site de fluoration, ainsi que de favoriser la mono ou la di-fluoration, L'influence de la position du groupe azoté orienteur sera aussi discutée.

Mots-Clés: DFT, Mécanisme, Fluoration d'aryle, Organométallique



Références

[1] Muller, K., Faeh, C., Diederich, F. " Fluorine in Pharmaceuticals: Looking Beyond Intuition. " Science 2007, 317, 1881.
[2] Gouverneur, V. Science 2009, 325, 1630–1631.
[3] Hull K. L., Anani W. Q., Sanford M. S. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 7134.

*Intervenant
†Auteur correspondant: paul.fleurat-lessard@ens-lyon.fr

A.47 "Fabrication" de radicaux neutres stabilisés par une liaison à deux centres et trois électrons forte (> 10 kcal/mol)

Isabelle Fourré *† , Sushil Pokhrel , Patrick Chaquin

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Les composés présentant une liaison à deux centres et trois électrons (2c-3e) sont d'une importance cruciale dans de nombreux domaines de chimie, où ils interviennent comme intermédiaires de réaction. Ils résultent formellement de l'interaction entre un composé possédant une paire libre et une espèce radicalaire. En terme d'orbitales moléculaires, deux électrons occupent l'orbitale liante σ, tandis qu'un électron occupe l'orbitale antiliante σ^*, ce qui conduit à un indice de liaison de 1/2. Les composés à 2c-3e sont généralement des radicaux cationiques [1] ou anioniques, les liaisons les plus fortes étant obtenues lorsque les deux atomes liés sont identiques. Les radicaux neutres présentant une telle liaison sont en revanche beaucoup plus rares. En effet, les deux fragments mis en jeu étant forcément différents, l'interaction orbitalaire est beaucoup plus faible que dans les systèmes symétriques (figure 1a). Dans ce travail, de façon analogue à celui mené dans le cas de la liaison à 2c-1e [2], nous avons cherché à établir les conditions permettant l'établissement d'une liaison à 2c-3e neutre relativement forte, c'est-à-dire présentant une énergie de dissociation supérieure à 10 kcal/mol. Nous avons envisagé plusieurs familles de composés, formés par l'interaction entre des substrats porteurs de doublets non liants du type YR3 (Y=N, P), ZR2 (Z=S, Se) avec R= H, CH3, tBu, Ph et un atome d'halogène (F, Cl, Br), un radical hydroxyle ou un radical HS. Les calculs DFT (BHandHLYP) et MP2 montrent en particulier que l'utilisation d'un substituant donneur favorise la liaison 2c-3e, ce qu'on peut interpréter à l'aide d'un simple modèle orbitalaire (figure 1a et 1b).

Mots-Clés: chimie radicalaire, liaison à 2c, 3e, radicaux neutres, BHandHLYP, MP2

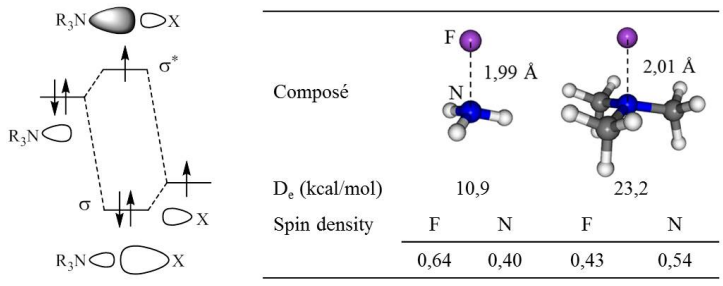


Figure 1 : *(a) description de la liaison 2c-3e dans un système $R_3N.:X$; (b) paramètres structuraux et énergétiques pour R=H et R=CH_3*

*Intervenant

†Auteur correspondant: isabelle.fourre@upmc.fr

A.48 Etude de la convergence en base de l'énergie de corrélation de longue portée

Odile Franck * [1,2], Bastien Mussard [1,2], Eleonora Luppi [1], Julien Toulouse [1]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, 75005 PARIS, France
[2] Institut du Calcul et de la Simulation (ICS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, 75005 Paris, France

En DFT avec séparation de portée on combine la DFT pour traiter la courte portée tandis que la longue portée est traitée par une méthode fonction d'onde [1], par exemple une théorie de la perturbation MP2 [2]. Nous nous intéressons à l'analyse de la convergence en base de l'énergie de corrélation, qui est plus rapide dans ce contexte de séparation de portée. On montre une description du trou de corrélation d'une part et d'autre part une étude dans le cadre de l'expansion en onde partielle, c'est à dire dans le cadre du développement de la base en fonction du nombre quantique orbital l. On part pour cela d'études de convergence pour le cas coulombien proposées par Schwartz [3] en 1963 pour He dans le cas d'une théorie de la perturbation en $1/r_{12}$ et étendue aux atomes à n-électrons par Kutzelnigg et Morgan pour la théorie de perturbation Møller-Plesset au second ordre [4]. Nous avons ensuite effectué une étude analytique avec Mathematica qui nous a permis de trouver un modèle exponentiel qui décrit la convergence dans le cas de la séparation de portée.

Mots-Clés: séparation de portée, convergence en base

Références

[1] J. Toulouse, F. Colonna, A. Savin, Phys. Rev. A, 70, 062505 (2004)
[2] J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, J. Toulouse, Phys. Rev. A, 72, 0125101 (2005)
[3] C. Schwartz, in Methods in computational physics Advances in Research and Applications, edited by B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg (Academic Press, New York and London, 1963)
[4] W. Kutzelnigg, J. D. Morgan III, J. Chem. Phys, 96, 4484 (1992)

*Intervenant

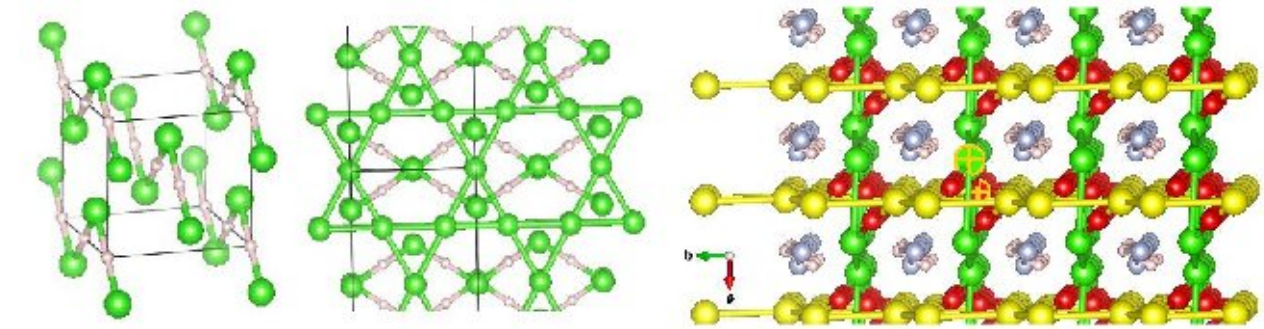
A.49 Prédiction de chlorures d'hydrogène H_xCl_y stables sous haute pression par algorithme évolutionnaire USPEX et calculs DFT

Gilles Frapper *

INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4, rue Michel IC2MP UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Brunet (bât. B27) - TSA 51106 - 86073 Poitiers Cedex 9, France, France

La détermination de phases cristallines de chlorures d'hydrogène H_xCl_y sous haute pression est réalisée à l'aide de l'algorithme évolutionnaire USPEX combiné à des calculs DFT PAW périodiques. Le système binaire H-Cl est exploré entre 0 et 500 GPa. Plusieurs phases sont localisées, stables thermodynamiquement à la pression donnée. Le calcul du spectre de phonons permet de caractériser ces structures comme étant des minima locaux. A 100 GPa, une phase H4Cl est énergétiquement la plus stable et présente des chaînes en zig-zag(H_2Cl_2)x intercalées entre des feuillets de chlore de structure Kagomé tandis qu'une magnifique structure H_8Cl_4 est localisée à 300 GPa, composée de feuillets interpénétrés de chlore graphene-like où des entités moléculaires H_3^+ et H_2 occupent les canaux. Finalement, d'autres structures contiennent quant à elles le cluster moléculaire H_5^+ stabilisé par le sous-réseau chlore/chlorures d'hydrogène. Certaines structures présentent des propriétés de superconduction comme celles rencontrées dans BH.

Mots-Clés: algorithme évolutionnaire, USPEX, haute pression, structures cristallines



1 HCl Cmcm à 50 GPa **2** HCl_4 C2/m à 100 GPa **3** H_8Cl_4 C2 à 300 GPa

*Intervenant

A.50 Diffusion et réactivité de NH_3 et CO_2 dans des glaces interstellaires: études par les méthodes de la chimie théorique

Pierre Ghesquiere *† , Dahbia Talbi‡ , Tzonka Mineva

Institut Charles Gerhardt-Montpellier (ICGM) – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – Equipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) Institut Charles Gerhardt - UMR 5253 (CNRS/ENSCM/UM2/UM1) 8, rue de l'Ecole Normale - 34296 Montpellier cedex 5 - France, France

Les observations astrophysiques ont révélé que le milieu interstellaire était riche en glaces d'eau dites sales car contenant aussi du CO, NH_3, CO_2, CH_3OH. Il est postulé que ces glaces ont un rôle important dans la complexification de la matière organique de l'espace : elles joueraient le rôle du catalyseur qui fournit une surface sur laquelle atomes et molécules se fixent aux basses températures (10-50 K), et qui réagissent si la température du milieu s'élève (50 - 200 K) formant ainsi des molécules complexes qui lorsqu'elles s'échappent de la glace, enrichissent le milieu interstellaire.
Le but de notre étude est d'utiliser les méthodes de la chimie théorique pour mieux comprendre ce rôle catalytique de la glace. De façon plus précise nous nous intéressons à la formation de l'acide carbamique et du carbamate d'ammonium à partir de NH_3 et CO_2 dans un modèle de glace interstellaire ainsi qu'à la diffusion de ces dernières, facteur limitant leur réactivité. Notre étude théorique est entreprise en complémentarité à des expériences menées au Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) de l'Université de Provence.
Elle repose sur des simulations :
- de dynamique moléculaire (DM) classique pour calculer en fonction de la température (de 60 à 170K) les constantes de diffusion de NH_3 et de CO_2 dans un modèle de glace amorphe de basse densité.
- de dynamique quantique Born Oppenheimer (BOMD) pour étudier la réactivité de NH_3 et CO_2 dans ce même modèle. Des calculs ab-initio de type super molécules incluant réactifs et quelques molécules de solvant sont entrepris en parallèle pour nous guider dans les calculs BOMD.
Les résultats obtenus à ce jours sur la diffusion et la réactivité de NH_3 et CO_2 dans un modèle de glace amorphe de basse densité sont présentés et discutés par rapport à l'expérience.

Mots-Clés: Glaces Interstellaires, Dynamique Moléculaire, Diffusion, Réactivité

*Intervenant
†Auteur correspondant: pierre.ghesquiere@univ-montp2.fr
‡Auteur correspondant: dahbia.talbi@univ-montp2.fr

A.51 Calcul de tenseurs RPE dans des complexes de cuivre

Aude Giard * [1], Dorothée Berthomieu† [1], Ilaria Ciofini‡ [2], Bertrand Xerri [1]

[1] Institut Charles Gerhardt Montpellier, équipe MACS (ICGM) – Université Montpellier I, CNRS : UMR5253, Université Montpellier II - Sciences et techniques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier cedex 05, France
[2] Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (LECIME - UMR 7575) (LECIME) – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – ENSCP 11, rue Pierre et Marie Curie 75005 PARIS, France

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un outil expérimental puissant qui permet d'explorer la coordination et la structure électronique des ions métalliques paramagnétiques dans les complexes d'intérêt biologique. Le calcul des tenseurs RPE par des méthodes théoriques permet de mieux interpréter les spectres obtenus et de déterminer la structure électronique des ions.
Parmi les nombreuses méthodes approchées [1] existant pour calculer les propriété RPE des complexes métalliques, l'une des plus simples consiste à utiliser une charge nucléaire effective [2] dans l'expression de l'Hamiltonien spin-orbite mono-éclectronique pour compenser la disparition des contributions bi-électroniques. Nous nous sommes intéressés à cette méthode et plus particulièrement à son utilisation au sein du programme Gaussian09, pour lequel nous avons du déterminer la charge effective pour le cuivre.
Nous avons paramétrisé la charge effective du cuivre dans le programme Gaussian grâce à un jeu de 16 complexes du cuivre comprennant chacun deux ligands identiques en position équatoriale, ainsi que des ligands polaires ou apolaires en position axiale afin de simuler l'effet d'un solvant. Les tenseurs g calculés avec cette charges effective montrent que cette méthode de calcul conduit à en un bon accord avec les données expérimentales.

Mots-Clés: RPE, complexes du cuivre, tenseur g

Références

[1] A. Van Yperen-De Deyne, E. Pauwels, V. Van Speybroeck and M. Waroquier, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 10690, 2012
[2] S. Koseki, M. W. Schmidt and M. S. Gordon, J. Phys. Chem., 96, 10768, 1992

*Intervenant
†Auteur correspondant: bertho@univ-montp2.fr
‡Auteur correspondant: ilaria-ciofini@chimie-paristech.fr

A.52 Développement et implémentation d'une nouvelle version des méthodes d'interaction de configurations sélectionnées permettant d'approcher la limite FCI

Emmanuel Giner *

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Construire des fonctions d'onde de type Interaction de Configurations qui soient à la fois précises et compactes est un thème ancien de la chimie quantique remontant aux années 70 et 80. L'archétype de telles approches est la méthode CIPSI (Configuration Interaction using Perturbative Selection done Iteratively) introduite par Malrieu et coll. en 1973. Dans cette approche la fonction d'onde est construite lors d'un processus itératif où les déterminants sont sélectionnés en fonction de l'importance de leur contribution à la fonction d'onde exacte calculée perturbativement. Dans un deuxième temps la partie manquante pour atteindre l'IC complète est estimée par l'énergie de perturbation au deuxième ordre (CIPSI est donc un exemple d'approche MRPT2). Nous avons très récemment revisité l'approche CIPSI et proposé plusieurs améliorations tant du point de vue méthodologique que pratique. D'un point de vue théorique nous proposons un nouveau schéma permettant de réaliser une meilleure cohérence de la fonction d'onde lors de changements de géométrie de large amplitudes (réduction de l'erreur dite de "non-parallélisme") D'un point de vue pratique, nous avons implémenté un algorithme particulièrement efficace permettant la construction de fonctions d'onde contenant plusieurs centaines de milliers de déterminants et l'évaluation rapide de la correction énergétique d'ordre 2. Ces idées sont illustrées sur différents systèmes. On montre qu'il est possible d'obtenir des résultats d'une qualité proche du FCI même pour des systèmes où le calcul FCI est impossible en pratique.

Mots-Clés: CI, MRPT2, Wave Function

*Intervenant

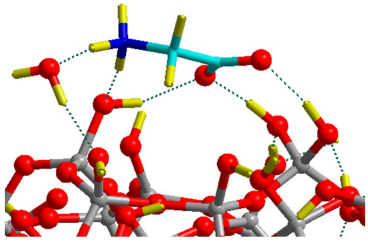
A.53 DFT Based Pharmacological and Medicinal Studies

Christophe Gloaguen , Louis Bondaz , Frederik Tielens *

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris UPMC / CNRS Collège de France 11 place Marcellin Berthelot 75231 PARIS Cedex 05, France

Bio-organic molecule-inorganic surface interactions play an important role in medical and pharmacological applications. Solids like silica, might have been important in the origin of life on earth, but is also used as drug carrier; other solids of biological origin such as hydroxyapatite or calcium oxalates are directly involved in chemistry of "life": Hydroxyapatite as the main compound of human bones and calcium oxalate as main compound of kidney stones.
We have performed DFT studies on different interfaces and investigated the interaction with a series of bio-organic molecules, such as glycine, benzoic acid, ibuprophene and Alendronate. Here we present the special case of the interaction of glycine with a representative model of amorphous silica surface.[1] Two types of surface sites are studied: silanols (SiOH) and silanolates (SiO^-), with water co-adsorption. In addition, vibration frequencies and chemical shifts were compared to experimental data.
The adsorption is found exothermic on a silanol nest and on the silanolate group. Adsorption on silanols stabilizes the zwitterionic form of glycine, and adsorption on silanolate groups stabilizes the anionic glycinate. The presence of water does not modify the adsorption energy trend (SiO^- being more exothermic than SiOH). This is explained by a strong electrostatic interaction between he charged SiO- and the NH_3^+ moiety, resulting in a spontaneous proton transfer.
The best agreement with experimental data is achieved when water is co-adsorbed with glycine. The IR stretch frequency and the NMR shifts calculated allows us to discriminate between both modes of adsorption.

Mots-Clés: DFT, Matériaux, Silice, Hydroxyapatite, Calcium oxalate, Médecine, Pharmacologie



Références

[1] F. Tielens, C. Gervais, J.-F. Lambert, F. Mauri, D. Costa Chem. Mater. 20, 3336 (2008).
[2] N. Folliet, C. Gervais, D. Costa, G. Laurent, F. Babonneau, L. Stievano, J.-F. Lambert, F. Tielens, J. Phys. Chem. C, 117, 4104, (2013).

*Intervenant

A.54 Potentiel d'interaction Ar-Au, Ar-Au(111) et Ar-Au (100) et TMAC de l'argon sur une surface d'or (100).

Romain Grenier *† , Céline Léonard

Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV), CNRS : UMR8208 – Université Paris-Est, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France

L'étude des écoulements de gaz nobles dans des micro-conduites nécessite la connaissance des coefficients d'accommodation et de glissement à la surface. Dans cette optique nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'interaction d'un atome d'argon sur une surface d'or à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les coefficients d'accommodation sont alors obtenus par la simulation de collisions d'atomes d'argons sur une surface d'or. Les potentiels d'interaction de l'argon avec l'or étant issus des résultats de la DFT.
Il n'existe pas de données bibliographiques nombreuses sur le système argon-or, nous avons donc choisi de tester différentes fonctionnelles DFT avec le code VASP [1] sur la diatomique Ar-Au. Le potentiel d'interaction diatomique est aussi déterminé très précisément au niveau RCCSD(T) afin de servir de comparaison avec la DFT. Pour la diatomique la comparaison des potentiels Coupled-Cluster et la fonctionnelle vdW OPTB86b [2] nous conforte dans le choix de l'utilisation de cette fonctionnelle pour modéliser l'interaction d'un atome d'argon avec une surface d'or. La fonctionnelle vdW-DF2 [2] permet également de modéliser correctement l'interaction de l'argon sur une surface d'or. La corrugation des surfaces d'or (111) et (100) est également examinée et un potentiel de pair utilisable dans la dynamique moléculaire est mis en place en moyennant les effets de la corrugation.
Par dynamique moléculaire, le coefficient d'accommodation tangentiel (TMAC) de l'argon sur une surface d'or parfaite est calculé en accumulant les propriétés de vitesses d'entrée et de sortie des atomes d'argon projetés suivant un angle incident à la surface.

Mots-Clés: Ar, Au, adsorption, gold, TMAC

Références

[1] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B, 54, 11169 (1996), and references therein.
[2] J. Klimeš, D.R. Bowler, and A. Michaelides, Phys. Rev. B, 83, 195131 (2011).

*Intervenant
†Auteur correspondant: Romain.Grenier@u-pem.fr

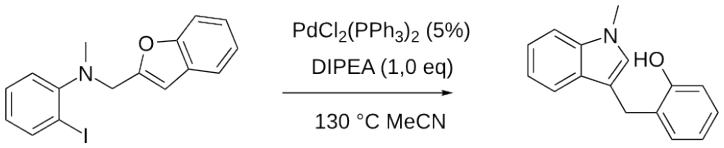
A.55 Étude théorique de l'ouverture palladocatalysée d'hétérocycles riches en électrons

Raymond Grüber * [1], Paul Fleurat-Lessard [1,2]

[1] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) – Université de Bourgogne, CNRS : UMR6302 – 9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 Dijon Cedex, France

L'équipe de l' "unité de chimie et procédés" de l'ENSTA a récemment proposé l'ouverture de dérivés du furane catalysée par le paladium [1]. Ce type de réactivité du paladium n'a jamais été observé auparavant et rentre en compétition avec l'activation C–H classique déjà étudiée d'un point de vue théorique [2] et expérimental. D'un point de vue synthétique, ce produit d'ouverture ouvre de nouvelles voies pour la synthèse d'alcaloïde et de molécules d'intérêt pharmaceutique.
Partant des deux mécanismes suggérés par l'équipe de l'ENSTA pour l'ouverture du furane : SEAr et élimination, nous avons proposé une troisième voie possible passant par la migration du palladium.
Nous nous sommes ensuite intéressé à l'ouverture d'un autre hétérocycle : le benzofurane. Dans le cas de cette ouverture, le produit final est un phénol alors qu'un mécanisme similaire à celui obtenu pour le furane conduirait à la méthylène quinone. Le passage de cette quinone au phénol est une réduction couplée à l'oxydation du palladium. Contrairement au furane, l'ouverture conduit donc à Pd(II) : une étape supplémentaire de réduction est alors nécessaire pour régénérer le catalyseur Pd(0).

Mots-Clés: palladium, Heck, catalyse



Références

[1] Palladium catalysed ring opening of a route to α,β unsaturated aldehydes. L. El Kaïm, L Grimaud, S. Wagschal, Chem. Commun., 2011, vol 47, 1887–1889.
[2] Density Functional Study of Indole Formation by an Intramolecular Heck Reaction. R. Grüber, P. Fleurat–Lessard, Organomettalics, 2014, vol 33, 1996–2003.

*Intervenant

A.56 Modèle physicochimique de la dégradation d'amines lors de l'extraction de l'uranium

Thomas Guillon * [1], Aurélien Moncomble† [1], Alexandre Chagnes‡ [2], Gérard Cote [2]

[1] LAboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – CNRS : UMR8516, Université Lille I - Sciences et technologies – Bâtiment C5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
[2] Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP - UMR 8247) (IRCP) – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – ENSCP 11, rue Pierre et Marie Curie 75005 PARIS, France

De nombreuses études furent menées sur les procédés d'extraction de l'uranium et la dégradation chimique des solvants d'extraction mis en jeu. Dans le cadre particulier de l'extraction de l'uranium (VI) en milieu sulfate par une amine telle la tri-n-octylamine (TOA), des mécanismes expliquant la dégradation de cet extractant, en di-n-octylamine (DOA), furent identifiés et étudiés, notamment en présence de vanadium (V).[1, 2] Pour mieux comprendre ces mécanismes de dégradation des molécules extractantes de type amine, particulièrement celui impliquant une attaque radicalaire et des ruptures de liaisons, nous proposons un modèle simple basé sur les calculs d'enthalpie libre de formation des radicaux et d'enthalpie libre de dissociation pour chaque liaison possible, à l'aide des méthodes DFT. Ce modèle permet de comparer la fragilité de ces extractants de type amine, et de l'évaluer pour de potentiels nouveaux extractants.

Mots-Clés: dégradation chimique d'extractants, amines, DFT, enthalpies libres

Références

[1] S. Collet, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 2009, 84(9),1331.
[2] A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, J. Bayardon, S. Juge, G. Cote, Solvent Extraction and Ion Exchange 2012, 30(1), 67.

*Intervenant
†Auteur correspondant: aurelien.moncomble@univ-lille1.fr
‡Auteur correspondant: alexandre.chagnes@chimie-paristech.fr

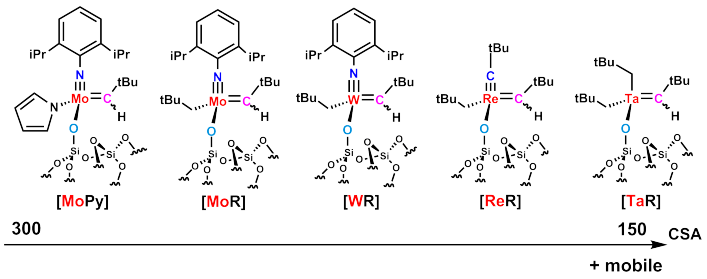
A.57 Dynamique de complexes organométalliques greffés sur silice : une interprétation des mesures obtenues par RMN du solide.

Stéphanie Halbert *† , Christophe Raynaud , Odile Eisenstein

Institut Charles Gerhardt Montpellier, Chimie Théorique, Méthodologies, Modélisation (ICGM - CTMM) – Université Montpellier 2 (FRANCE), CNRS : UMR5253 – Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

L'anisotropie de déplacement chimique (CSA) du ^{13}C, obtenue par spectroscopie RMN du solide, permet de sonder la dynamique de complexes organométalliques greffés sur nanoparticule de silice [1]. Il a ainsi été suggéré que certains complexes, tels que (≡SiO)Ta(R)$_2$(=CHR) ou (≡SiO)Re(R)(=CHR)(≡CR), étaient mobiles sur le support, à l'inverse de complexes de molybdène (≡SiO)Mo(R)(=CHR)(≡NPh) ou de tungstène (≡SiO)W(R)(=CHR)(≡NPh), supposés moins mobiles. Ce comportement dynamique a été associé à des mouvements du complexe et non à un déplacement du fragment métallique greffé par une liaison covalente sur le support. De ces faits, nous avons mis en place une approche théorique pour déterminer la dynamique de ces complexes.
Des simulations de dynamique moléculaire ab initio QM/MM ont été réalisées couplant une description quantique du complexe organométallique à une description classique du support. Ces simulations ont conduit à des valeurs de CSA moyennées dans le temps en bon accord avec les données expérimentales, validant ainsi l'approche et la description dynamique de ces systèmes. De façon remarquable, les mouvements qui contribuent à moyenner le CSA ne sont pas de même nature entre les différents complexes. En effet, des mouvements d'ensemble de ces systèmes par rapport à la surface de silice et des modifications de la sphère de coordination du métal diminuent la valeur du CSA. La mobilité de ces systèmes se révèle très fortement dépendante du métal et de sa sphère de coordination.

Mots-Clés: Dynamique Moléculaire classique et ab initio, DFT, Anisotropie de déplacement chimique, silice amorphe, complexes alkylidènes supportés



Références

[1] : F. Blanc, J-M. Basset, C. Copéret, A. Sinha, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, X. Solans-Montfort, E. Clot, O. Eisenstein, A. Lesage and L. Emsley, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5886.

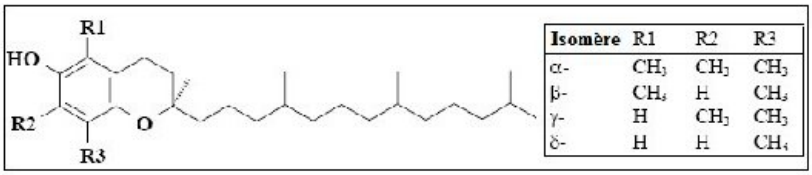
*Intervenant
†Auteur correspondant: stephanie.halbert@univ-montp2.fr

A.58 Etude DFT et TDDFT de la structure et des propriétés optiques du tocophérol

Dalila Hammoutene *

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene [Alger] (USTHB) – BP 32 EL ALIA 16111 BAB EZZOUAR ALGER, Algérie

La vitamine E est reconnue comme antioxydant efficace grâce à sa capacité à inhiber les peroxydations lipidiques [1]. Elle protège les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres. La vitamine E se compose de deux familles: les tocophérols (Figure 1) et les tocotrienols [2], se présentant chacune sous quatre formes (α, β, γ et δ) qui diffèrent par le nombre et la position du groupement méthyle sur le cycle aromatique.
Le α-tocophérol, qui est la vitamine E proprement dite, représente le composé le plus actif de la vitamine E [3] et l'un des meilleurs antioxydants phénoliques.



Isomère	R1	R2	R3
α-	CH_3	CH_3	CH_3
β-	CH_3	H	CH_3
γ-	H	CH_3	CH_3
δ-	H	H	CH_3

Figure 1: Structure de tocophérols.

Dans ce travail, nous avons utilisé la mécanique quantique pour étudier les propriétés spectroscopiques de tocophérols. Tous les calculs sont réalisés au moyen du code GAUSSIAN, en utilisant la méthode de la DFT. Pour chaque molécule nous avons optimisé l'état fondamental au niveau PBE0/6-31G*, puis déterminé les dix premiers états excités singulets, en utilisant une base plus étendue de type 6-311+G*. Les résultats obtenus montrent que c'est le γ-tocophérol qui a une longueur d'onde d'absorption la plus importante, avec une géométrie plane, comparativement aux autres formes.
D'autre part, les énergies d'excitation, les longueurs d'onde ainsi que les forces d'oscillateurs du γ-tocophérol sont déterminées puis comparées à celles provenant des données expérimentales disponibles [4].

Mots-Clés: Tocopherol, excited states, TD, DFT, PESs.

Références

[1] E.O. Aluyor, C.E. Ozigagu, O.I. Oboh, P. Aluyor, Scientific Research and Essay, 4 (2009) 191.
[2] M.C. Seppanen, Q. Song, A.S. Csallany, J Am Oil Chem Soc, 87 (2010) 469.
[3] E. Klein, V. Lukeš, M. Ilčin, Chemical Physics, 336 (2007) 51.
[4] A.M. Hossu, M.F. Maria, M. Ilie, A. Stoica, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 12 (2011) 025.

*Intervenant

A.59 Theoretical Study on the direct allylation's mechanism of active methylene compounds with a cyclic Baylis-Hillman (BH) alcohol

Karim Harrath *† [1], Khaled Essalah * [2], Salima Boughdiri * ‡ [1]

[1] Research Unity of physico-chemical analysis of condensed materials, Department of Chemistry, Faculty of sciences, El-Manar University – El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisia., Tunisie
[2] Research Unity of Molecular Physico-Chemistry, IPEST. – BP 51 2070 Marsa, Tunis, Tunisia., Tunisie

The direct allylation reaction's mechanism of active methylene compounds with cyclic Baylis-Hillman (BH) alcohol catalyzed by 4-dimethyaminopyridine(DMAP) has been investigated by means of Density Functional Theory(DFT) with B3LYP/6-311++G(d,p) (See scheme) . The first steps are considered as acid-base reactions followed by allylation of active methylene compound with cyclic BH alcohol. Calculated gas phase pka values illustrate that active methylene compounds have the higher acidity than the considered cyclic BH alcohol. The DMAP catalytic activity may be interpreted as a proton transfer bridge from active methylene compounds to cyclic BH alcohol. Two alternative competing reactivity sites are present reflecting that the most importing reactivity index is the orbital control. Regio selectivity has been carried out on the base of natural atomic charge, Fukui, Parr and Pearson descriptors. The geometry of transition structure have been optimized and identified by intrinsic reaction coordinate path

Mots-Clés: DFT calculation, Gas phase pka, Theoretical mechanism, Orbital control, Charge control, Fukui function, Transition state.

DMAP-medicated direct allylation of active methylene compounds with a cyclic Baylis-Hillman (BH) alcohol

*Intervenant
†Auteur correspondant: karimharrath@yahoo.fr
‡Auteur correspondant: salima.boughdiri@laposte.net

A.60 Etude multi-niveaux des premières étapes de l'oxydation de l'aluminium : DFT et Monte Carlo cinétique

Anne Hemeryck * [1,2], Mathilde Guiltat [1,3], Alain Esteve [1,2], Mehdi Djafari-Rouhani [1,3]

[1] LAAS – CNRS : UPR8001 – 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France, France
[2] LAAS – PRES Université de Toulouse – F-31400 Toulouse, France, France
[3] LAAS – Université de Toulouse Paul Sabatier – F-31400 Toulouse, France, France

Collaboration expérimentale : C.ROSSI1,2

L'aluminium est devenu un matériau incontournable dans notre vie quotidienne, mais aussi pour des applications importantes dans le domaine industriel ou en microélectronique, en raison de son abondance naturelle, ses coûts de production réduits, sa faible densité ainsi que sa résistance à la corrosion due à un phénomène de passivation. Bien que de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'aluminium et ses alliages, les mécanismes régissant son oxydation restent toujours non élucidés.
Dans ce travail, nous présentons une approche multi-niveaux dédiée à la compréhension des premières étapes de l'oxydation de l'aluminium. Au delà de la stratégie multi-niveaux appliquée, le but ici est d'identifier les mécanismes fondamentaux se produisant à l'échelle atomique, d'évaluer leur impact sur la croissance de l'oxyde et de les confronter aux données expérimentales connues [1, 2]. Plus précisément, pour identifier et caractériser thermodynamiquement et cinétiquement les réactions chimiques telles que l'adsorption d'oxygène et sa diffusion sur une surface d'aluminium, des calculs de type DFT sont réalisés. Dans un second temps, dans l'idée d'établir un lien concret entre le procédé d'oxydation tel qu'il peut se produire en réalité et la structure de l'oxyde en résultant, les données DFT sont introduites dans un simulateur que nous développons fondé sur une méthodologie de type Monte Carlo cinétique.
L'adsorption d'O sur une surface d'Al(111) et les diffusions de surface de l'oxygène menant à la formation d'ilots ainsi que les barrières d'activation associées, seront présentées. Nous expliciterons aussi un mécanisme nommé extraction [3] identifié comme le mécanisme initiateur de l'oxydation. Ces résultats des simulations seront comparés aux résultats expérimentaux référence dans le domaine (travaux STM de Brune).

Mots-Clés: Oxydation, Aluminium, Stratégie multi, niveaux, DFT, Monte Carlo cinétique

Références

[1] Brune et al. J. Chem. Phys. 99 (1993) 2128.
[2] Trost et al. J. Chem. Phys. 108 (1998) 1740.
[3] Lanthony et al. J. Chem. Phys. 137 (2012) 094707.

*Intervenant

A.61Adsorption and diffusion of gold and copper atoms on stoichiometric rutile TiO_2 (110) surfaces from DFT calculations

Mathilde Iachella * [1], David Loffreda * [1], Aude Bailly [2], Marie-Claire Saint-Lager [2], Axel Wilson [3], Geoffroy Prévot [3]

[1] ENS de Lyon – ENS de Lyon – France
[2] Institut Néel – INSTITUT NEEL – France
[3] INSP (Institut des NanoSciences de Paris) – CNRS : UMR7588 – France

In numerous industrial processes, catalytic systems are composed of metallic particles supported on amorpheous materials, with high pressure of reactants in gaseous or liquid environment. Recently, the nucleation, the growth and the morphology of gold nanoparticles deposited on rutile support have been studied by various techniques such as UPS [1], HAADF STEM [2] and GISAXS [3]. They are able to probe the evolution of the particle morphology during the reaction. Despite the accuracy of these methods, there are still questions related to the mechanisms at the origin of the particle growth, the definition of the active site, the role of the oxide support (synergy with the metallic particle, presence of oxygen vacancies).
In this context, the role of modelling is essential to tackle those problems by comparison between atomistic models and measurements. Recently, a large number of theoretical studies have reported on the adsorption of atomic gold and gold clusters at the subnano scale through DFT calculations. Although many efforts have been conceded to advance in the description of those systems, there are still controversies regarding the adsorption sites and bonding strength; due to the presence of oxygen vacancies in the support, and to the DFT+U methodology used to describe the strong electronic correlation. Moreover, modelling the adsorption and reactivity of a metallic particle supported on a reducible oxide at the nanoscale appears challenging. Similarly, almost no information is available for the case of Cu/TiO_2.
In our study, we propose DFT+U calculations for the adsorption and the diffusion of gold and copper atoms on a rutile TiO2 (110) surface. The most stable adsorption structures and diffusion barriers have been obtained by exploring the potential energy surface through bidimensional maps. This study opens perspectives for the understanding of the nucleation and the growth of supported gold and copper nanoparticles.

Mots-Clés: Heterogeneous catalysis, DFT+U calculations, gold nanoparticles, surface science

*Intervenant

A.62 CO dissociation on magnetic Fe_n clusters

Abdesslem Jedidi * [1], Alexis Markovits [2], Christian Minot [2]

[1] King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) – King Abdullah University of Science and Technology P.O.Box 55455 Jeddah 21534, Saudi Arabia, Arabie saoudite

[2] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

This work theoretically investigates the CO dissociation on Fen nanoparticules, for n in the range from 1 to 65, focusing on the size dependence in the context of the initial step for the Fischer-Tropsch reaction. CO adsorbs molecularly through its C-end, on a triangular facet of the nanoparticle. Dissociation becomes easier when the cluster size increases. C atom is bonded to a square facet that is generated as a result of the dissociative adsorption, if it does not yet exist in the bare cluster, while the O atom is adsorbed on a triangular facet. Despite the small size of the iron cluster considered, fluctuations due to specific configurations do not influence properties for n$>$ 25 and global trends seem significant. Finally, the use of a support (TiO_2-110 facet) can enhance significantly the dissociation energy or make it favorable. The case of study of Fe_4 is presented.

Mots-Clés: Iron cluster, spin magnetic moment, phase transition

*Intervenant

A.63 Make it stable, or make it functional!

Maria Kalimeri *† [1], Dominique Madern [2], Eric Girard [2], Fabio Sterpone‡ [1]

[1] Laboratoire de Biochimie Théorique, UPR 9080, CNRS, Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité (LBT, Paris VII) – CNRS : UPR9080 – 13, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France, France
[2] Elma Group, Institut de Biologie Structurale J.-P. Ebel, CEA CNRS UJF, UMR 5075, France – Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS – France

Understanding the relation between protein flexibility, stability and function remains one of the most challenging questions in biophysical chemistry. Proteins need to be flexible to facilitate substrate binding but also locally rigid to sustain substrate specificity. Exemplary cases are thermophilic enzymes from archaea and bacteria, that are stable and functional at elevated temperatures but generally lack activity at ambient conditions. Therefore, their thermal stability has been correlated to enhanced mechanical rigidity, a view that was however recently questioned.
We recently saw in an in silico comparison between the hyperthermophilic G-domain of Ef-1a and its homologous mesophilic G-domain from Ef-Tu, that the weak spot of the mesophile where the unfolding begins is located in the switch I region, a key spot for both GTPase catalysis and long-range allosteric transition upon ribosome binding. In the hyperthermophilic homologue, the insertion of two small helices in the same region, induces an overall higher flexibility to the protein that contributes in its better capability to absorb thermal excitation without unfolding, at the cost of a non-optimized catalytic activity at ambient T.
Here, we present an alternative route to the same issue. Using MD simulations, we compare two homologous tetrameric malate dehydrogenases, a mesophile and a thermophile with optimal temperatures for the organisms at 32 C and 55 C, respectively. While when taken isolated, the monomers show comparable flexibilities, once the tetramers are folded the thermophile gets substantially rigidified. In particular we observe an anchoring of the loop close to the active site with possible effect on substrate binding.
We see that not only there is no unique mechanism for increasing protein thermostability, but sometimes we can have opposite routes to the same end. It is however generally accepted that evolution from thermophilicity to being optimal at ambient T, has worked towards optimizing catalytic activity.

Mots-Clés: Thermophilic proteins, Protein flexibility, Molecular dynamic simulations

*Intervenant
†Auteur correspondant: maria.kalimeri@ibpc.fr
‡Auteur correspondant: fabio.sterpone@ibpc.fr

A.64 Etude théorique du mécanisme de réparation d'un dommage radiatif de l'ADN par l'enzyme spore photoproduct lyase

Mélissa Kaufling , Marie-Noëlle Poradowski , Yohann Moreau *

Université Joseph Fourier - Grenoble I – France

La résistance au rayonnement UV de l'ADN des spores dormantes de bactéries (telles que Bacillus Subtilis) repose sur l'activité de l'enzyme à fer-soufre "spore photoproduct lyase" (SPL). Le rôle de cette dernière est de catalyser la réparation d'une lésion radiative de l'ADN formée d'une liaison entre deux thymines adjacentes vie a un mécanisme radicalaire. Ce dernier est en effet le radical 5'-deoxy-adenosyl. Un mécanisme de réparation avait été proposé sur la base de calculs DFT [1]. Cependant, des résultats récents obtneus au laboratoireont montré qu'une cystéine particulière (C141) jouait un rôle crucial dans le processus réactif [2], remettant en cause le mécanisme proposé. La parution récente [3] SPL en interaction avec un substrat modèle nous a permis d'étudier le processus de réparation en tenant compte de la position précise des différents acteurs, en particulier de la cystéine concernée.
Au cours de ce travail utilisant les méthodes de la DFT et QM/MM, nous avons pu modéliser le processus complet de réparation et ainsi confirmer le rôle essentiel de la cystéine comme donneur final d'hydrogène. Par ailleurs, outre le processus de réparation lui-même, nous explorons des pistes concernant les autres acteurs au sein du site actif : centre [4Fe-4S] pour la formation du radical in-situ ainsi que le rôle de la tyrosine Y99 adjacente.

Mots-Clés: enzyme, ADN

Références

[1] Guo, J.-D., Luo, Y., and Himo, F., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 11188-11192.
[2] Chandor-Proust, A., Berteau, O., Douki, T., Gasparutto, D., Ollagnier-de-Choudens, S., Fontecave, M., and Atta, M., J. Biol. Chem., 2008, 283, 3631-36368.
[3] Benjdia, A., Heil, K., Barends, T., R., Carell, T and Schlichring, I., Nucleic, Acids Res. 2012, 40, 9308-9318

*Intervenant

A.65 Probing protein melting by atomic fluctuations

Marina Katava *† [1], Fabio Sterpone [1], Simone Capaccioli [2], Alessandro Paciaroni [3]

[1] Laboratoire de biochimie théorique (LBT) – CNRS : UPR9080, Université Paris VII - Paris Diderot – 13 Rue Pierre et Marie Curie 75005 PARIS, France
[2] Univeristy of Pisa, Department of Physics – Italie
[3] University of Perugia, Department of Physics – Italie

The interplay between protein rigidity and flexibility on different length- and time scales is an important factor in stability at high temperatures. The present work employs Molecular Dynamics simulations in order to investigate the temperature dependence of atomic fluctuations in a Lysozyme protein embedded in different environments. We show, according to the Lindemann criterion, that the atomic fluctuations can probe protein melting temperature.
Indeed, the fluctuations of hydrogen atoms of the Lysozyme in a dilute water solution, glycerol solution, and in dehydrated powder are shown to be similar approaching different melting temperatures of respective systems. Simulation results are in good agreement with Elastic Incoherent Neutron Scattering experiments of the simulated systems.

Mots-Clés: molecular dynamics, proteins, Lindemann criterion

*Intervenant
†Auteur correspondant: marina.katava@gmail.com

A.66 Ligand and Structure-Based Descriptors of some Chiral Anti-inflammatory Drugs

Safia Kellou-Taïri *, Meryem Meyar

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene [Alger] (USTHB) – BP 32 EL ALIA 16111 BAB EZZOUAR ALGER, Algérie

The inflammation is a normal defense of the organism against foreign agents. However, when the inflammatory response is chronically prolonged; it may negatively affect the organism.
For a long time, non steroïdal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) were used for the treatment of inflammation, because of the inhibition of an enzyme called cyclooxygenase (COX). Among these drugs such as profens are a racemic mixture of two isoforms: R and S, one of which can be toxic.
In order to obtain pure enantiomers of these NSAIDs, it is necessary to investigate which enantiomer is responsible for COX inhibitory activity.
The aim of our study is to understand the difference in the biological response between two enantiomers with anti-inflammatory activity. We have selected in literature some potential NSAIDs with one asymmetric center and available activity. Each compound was modeled before simulation by the molecular docking in the COX-2 enzyme. The focus is on generating descriptors for this set of ligands that are docked to a receptor using Schrödinger programs.
The analysis of the results can explain the anti-inflammatory activity of each enantiomer.
These descriptors will be used to generate a QSAR model which will be used to predict the most active enantiomer in the racemic mixture.

Mots-Clés: Cyclooxygenase, NSAIDs, Enantiomers, Docking, Descriptors

*Intervenant

A.67 Dangling-bond wires on H-passivated Si(001) as surface interconnects

Mikaël Kepenekian * , Roberto Robles , Serge Monturet , Christian Joachim , Nicolas Lorente

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Institut National des Sciences Appliquées (INSA) - Rennes, Universite de Rennes 1, CNRS : UMR6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] – Campus de Beaulieu - Bât. 10 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France

The development of molecular electronics strongly relies in our ability to individually connect single atoms and molecules. Unfortunately, the development of working devices is being deterred by the lack of low- resistivity leads and interconnects of the same size scale as the active atomic device. Promising breakthroughs in silicon-based interconnects have been the creation of many types of silicon nanowires. An alternative but related approach has been proposed in which surface electronic states were engineered, taking advantage of the very local nature of silicon bonds. By using the tip of a scanning tunneling microscope (STM) to create dangling-bond nanowires on silicon surfaces, surface electronic states can be precisely tuned.
In this work we propose to explore the structural and electronic properties of such wires thanks to the use of (i) DFT-based calculations, and (ii) Near-Equilibrium Green's Function theory to simulate the transport properties.
In addition to a rationalization of electronic transport in these systems, we propose a strategy to enhance not only charge transport but also spin transport in dangling-bond wires. Finally, we address the critical issue of leakage current, i.e. the loss of surface current due to a leak in the bulk silicon motivated by the presence of dopants.

Mots-Clés: electronic transport, DFT, NEGF, spintronics, surface

*Intervenant

A.68 Reducing the CI space by use of localized molecular orbitals - idea and first applications

Tim Krah * [1], Nadia Ben Amor [2], Daniel Maynau [2], Arjan Berger [1], Vincent Robert

[1] Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Strasbourg, France; [2] Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

The proper treatment of electronic correlation (EC) is a necessity for all chemical systems that are to be inspected in a quantitative manner. It is especially important in processes involving open-shell configurations (*i.e.* transition metal spectroscopy, magnetic centers or bond-breaking). Within a given basis set, the holy grail of EC calculations is the FCI (*full configuration interaction*). However, FCI is feasible only for small systems.

It has been shown that FCI calculations can contain more than 90% deadwood [1] - configurations whose presence in the CI matrix does not considerably improve the resulting energy. It seems highly desirable to identify and remove the amount of deadwood in the CI matrix in order to approach complex systems (*i.e.* photomagnetic systems, organic photocells).

Our approach relies on localized molecular orbitals. Their clearly defined region within the molecule allows us to systematically add or remove excitations from the CI matrix and thus *(a)* analyze their energetic contribution and consequently deduce their physical importance in the inspected molecular system, and *(b)* reduce the cost of the calculation while staying within chemical accuracy.

The method is exemplified on the model system $(H_2)_2$. We show that 90% of the $(H_2)_2$ dissociation energy can be reproduced using only *ca.* 3% of the FCI space within a small basis. Furthermore, 97% of the *cis/trans* rotation barrier of 1,3-butadiene are reproduced using less than 1% of the reference CASCI space.

[1] Ivanic, J. and Ruedenberg, K.; *Theoretical Chemistry and Accounts* **2001**, *106*, 339–351

[2] Krah, T.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Berger, J.A. and Robert, V.; *J. Mol. Mod.*, **2014**, *20*, 2240–2246

Mots-Clés: FCI, CASSCF, localized orbitals

*Intervenant

Séance de Mardi

B.1 Transfert d'électrons ultrarapides dans les cryptochromes : effet de l'ATP et du pH

Fabien Cailliez *† , Aurélien De La Lande

Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

Les cryptochromes sont des flavoprotéines impliquées dans la croissance des plantes ou dans la régulation des cycles biologiques de certains animaux. Elles pourraient également être à l'origine de la capacité de certaines espèces à s'orienter dans le champ magnétique terrestre. L'irradiation des cryptochromes par une lumière bleue induit un transfert d'électron à longue distance depuis le résidu tryptophane W324 vers un cofacteur Flavine Adenine Dinucléotide (FAD) ancré dans la protéine. Ce transfert se déroule à l'échelle de la centaine de picosecondes grâce à la présence de deux résidus tryptophane intermédiaires (W400 et W377) qui servent de relais.
Des expériences récentes ont montré que l'efficacité du transfert est grandement améliorée lors de l'ajout d'ATP, lequel se fixe à proximité du FAD. De plus la fixation de l'ATP modifie l'effet du pH sur la photoréduction. L'hypothèse avancée pour expliquer ce dernier point est que l'ATP influe sur le pKa d'un acide aspartique (D396) situé à proximité de W400 et de la flavine, et dont l'état de protonation modulerait le mécanisme de transfert d'électron.
Afin de rationaliser ces résultats expérimentaux, nous avons entrepris l'étude théorique du transfert d'électrons dans le cryptochrome d'Arabidopsis Thaliana en fonction de l'état de protonation de D396 et de la présence d'ATP. Des simulations de dynamique moléculaire classiques ont tout d'abord été réalisées pour identifier l'effet de la coordination de l'ATP et/ou de la déprotonation de D396 sur la dynamique du centre photoréactionnel. Les vitesses de transfert d'électrons dans les différents cas ont par ailleurs été évaluées via des calculs TD-DFT. Nos calculs indiquent que la protonation de D396 et la présence d'ATP permettent de rendre le transfert d'électron depuis W400 vers FAD compétitif par rapport aux autres voies de relaxation, fournissant une interprétation aux données expérimentales.

Mots-Clés: dynamique moléculaire, TDDFT, protéine, transfert d'électrons

*Intervenant
†Auteur correspondant: fabien.cailliez@u-psud.fr

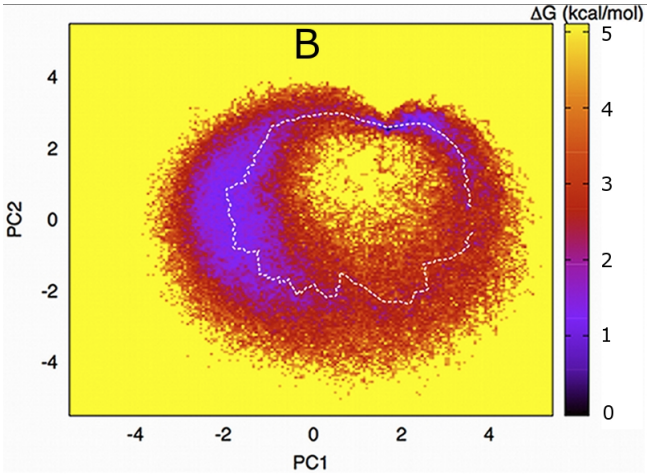
B.2 Ring dihedral Principal Component Analysis of furanose conformation

Peter Goekjian [1], Arnaud Haudrechy [2], Eric Hénon *† [2]

[1] Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) – CNRS : UMR5246 – Université Claude Bernard Lyon 1 Domaine Scientifique de la Doua 43 Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) – CNRS : UMR7312 – Moulin de la Housse - Bat. 18 51687 Reims cedex 2, BP 39, France

The complete description of the conformational behaviour of sugars involves assessing exocyclic dihedral angles and ring conformations, both in terms of static conformations and dynamic behaviour within these limiting conformers. We have focused here on the conformation of the tetrahydrofuran ring and its deviation from planarity. Beyond the well-known pseudo-rotational analysis based on two parameters, puckering angle and amplitude, we present a complementary and new approach to describe ring conformational dynamics.
Principal Component Analysis (PCA) of the endocyclic dihedral angles proves to be an efficient method to describe collective, global motions of the carbohydrate ring, with two or three principal components containing the largest mean-square fluctuation. We have developed here a new representation system we called RdPCA to characterize ring flexibility based on the choice of the most energetically relevant axes, with none of the assumptions underlying the Altona model. This RdPCA model also gave indications on the kinetic behaviour of such systems suggesting possible energy pathways for ring motions on the energy landscape.

Mots-Clés: ring, furanose, conformation, rdpca, pseudo rotational analysis, puckering, free energy landscape



*Intervenant
†Auteur correspondant: eric.henon@univ-reims.fr

B.3 Caractérisation microscopique des interfaces CaF2 / H2O : simulations SFG

Rémi Khatib *† [1], Maria-Jose Perez-Haro [2], Ellen H. G. Backus [2], Marialore Sulpizi [1]

[1] Condensed Matter Theory Group (KOMET 331) – KOMET 331, Institute of Physics, Johannes Gutenberg-University, D-55099 Mainz, Allemagne
[2] Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P) – Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Allemagne

Des membranes biologiques à la catalyse hétérogène en passant par la chimie atmosphérique, les interfaces impliquant l'eau liquide sont très courantes sur Terre. La spectroscopie vibrationnelle par génération de la fréquence somme (SFG) est une technique qui est interdite dans les milieux centro-symétriques. Elle permet donc, entre autre, d'étudier spécifiquement les molécules d'eau à l'interface. Afin de rationaliser les résultats expérimentaux obtenus pour les interfaces CaF_2 / H_2O, une approche théorique (DFT) a été employée. Celle-ci est basée sur des simulations de dynamiques moléculaires.
Plus précisément, la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer a été utilisée sur différents modèles d'interfaces susceptibles de décrire le système pour une large gamme de pH. Différents outils, comme la densité d'états vibrationnels (VDOS) ou la fonction de distribution radiale (RDF), ont été employés pour analyser les données. Les résultats préliminaires sont très prometteurs : un pic attribué à un groupe " OH libre " a été mesuré par SFG sous conditions basiques, celui-ci a pu être reproduit grâce à un modèle où des ions F^- ont été substitués par des ions HO^-K à l'interface. D'autres résultats concernant l'organisation des molécules d'eau à l'interface sont également disponibles à pH neutre et acide.

Mots-Clés: DFT MD, spectroscopie SFG, interfaces aqueuses

*Intervenant
†Auteur correspondant: rekhatib@uni-mainz.de

B.4 Nucleophilic or electrophilic character of C_2 interacting with HX systems (X = F, Cl, Br)

Dorra Khiri *† [1,2], Gilberte Chambaud * ‡ [1]

[1] Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV), CNRS : UMR8208, Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne (UPEC) – Université Paris-Est, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France
[2] Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications (LSAMA) – Department of Physics 2092 Tunis, Tunisie

Highly correlated ab-initio wavefunctions within the MRCI approaches are used in a comparative study of the interactions between C_2 and the three hydrogen halides HX (X = F, Cl, Br). Some test results are also presented within the UCCSD(T)-F12 approach. The asymptotic regions are investigated for different relative orientations of the two moities. It is shown that the three systems C_2 + HX are bound, for intermolecular distances close to 3 Å, through nucleophilic interactions between C_2 and HX for approaches perpendicular to the C-C axis, with decreasing interaction energies from HF to HBr. For HX approaching C_2 along its axis, the interactions are governed by the electrophilic character of C_2 and the interaction energies are decreasing from HBr to HF. Activation barriers towards the molecular systems HCCX or CCHX (0.58 eV and more) are calculated at short distances, making difficult the reactions towards the corresponding tetra-atomic
systems.

Mots-Clés: electophilic, nucleophilic, ab, initio, reactivity, dissociation, activation barriers.

*Intervenant
†Auteur correspondant: Dorra.Khiri@u-pem.fr
‡Auteur correspondant: Gilberte.Chambaud@u-pem.fr

B.5 La polarisabilité électronique en séries isoélectroniques

Volker Koch [1], Dirk Andrae * [2]

[1] Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld – Postfach 100131, D-33501 Bielefeld, Allemagne
[2] Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin – Takustraße 3, D-14195 Berlin, Allemagne

La polarisabilité électronique α_d(Z,N) d'un atome ou d'un ion atomique — avec nombre de charge nucléaire Z et N électrons — est une quantité d'importance en plusieurs domaines de recherche [1]. En expérience, les ions atomiques de n'importe quel degré d'ionisation se laissent produire facilement pour utilisation soit en science fondamentale, soit en science appliquée ou en technologie avancée. Des données précises de la polarisabilié électronique, au contraire, ne sont connu que pour valeurs faibles du nombre de charge totale Q = Z - N (anion, atome neutre, mono- et di-cation). Récemment, l'étude de la polarisabilité électronique en plusieurs séries isoélectroniques (jusqu'à Q = 90) [2] a permis d'exprimer cette quantité par fonctions rationnelles de Q. Les formules obtenus correspondent au résultat dit " classique " α_d(Z,1) = (9/2)/Z^4 = (9/2)/$(Q+1)^4$, valide pour les membres de la série hydrogenoide en leurs états fondamentales ^{2}S. En plus, les données précises maintenant disponible (à six chiffres) se laissent utiliser, par exemple, comme données de référence en études d'effets relativistes.

Mots-Clés: Polarisabilité électronique, série isoélectronique

Références

[1] (a) G. Maroulis (ed.), Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields, Imperial College Press, London, 2006; (b) J. Mitroy, M. S. Safronova, C. W. Clark, J. Phys. B 43 (2010) 202001.
[2] (a) V. Koch, D. Andrae, Int. J. Quantum Chem. 111 (2011) 891; (b) V. Koch, D. Andrae, Eur. Phys. J. D 67 (2013) 139.

*Intervenant

B.6 Application de l'approche SCC-DFTB pour l'étude des interactions CO-X (X = H_2O, H_3O^+, H^+)

Kseniia Korchagina * , Jérôme Cuny *

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Dans les nuages interstellaires froids, la formation de molécules complexes oxygénées (les alcools, les aldéhydes, etc) implique des schémas réactionnels complexes faisant intervenir la molécule de CO et l'hydrogène sous diverses formes : H, H+ et H3O+ par exemple. Dans la plupart des cas, les réactions mises en jeu se produisent sur des glaces d'eau ou des glaces de CO qui catalysent ces réactions. Pour comprendre ces différents mécanismes, il est donc nécessaire de pouvoir modéliser ces réactionnels sur les surfaces de glace et sous les différentes conditions de température caractéristiques du milieu interstellaire.
Afin de décrire correctement notre systèmes, les calculs de la chimie quantique exigent des niveaux élevés de théorie associés à des bases relativement étendues, ce qui rend impossible leur application aux grands systèmes. La SCC-DFTB (Self-Consistent Charge Density Functional based Tight-Binding) représente une méthode alternative plus rapide et moins couteuse en temps de calcul pour l'étude de tels systèmes.
Nous présenterons notre travail de construction de potentiels d'interaction SCC-DFTB pour les systèmes CO-X. Ces potentiels doivent en particulier décrire correctement les interactions faibles qui sont fondamentales dans nos systèmes. Ainsi, l'interaction de Coulomb a été calculée en utilisant des charges atomiques de la modèle CM3. Un terme de dispersion ($\sim$ 1/R6) et un terme de polarisation ($\sim$1/R4) ont été ajoutés au schéma de la SCC-DFTB.
Les courbes de dissociation ont été obtenues par les méthodes CCSD(T) et SCC-DFTB. Dans le cas de l'interaction CO-H+, la différence maximale d'énergie entre les deux approches est inférieure à 1%. Pour les systèmes CO-H2O et CO-$H3O^+$,cette différence est ~7%, et pour Rmin elle est d'environ 10%. Ce niveau de précision des calculs SCC-DFTB est suffisant pour commencer à modéliser la réaction d'hydrogénation successive de la molécule de CO. Le potentiel proposé a donc ensuite été utilisé pour des calculs de dynamique moléculaire.

Mots-Clés: SCC, DFTB, potentiel d'interaction, molécules complexes oxygénées, dynamique moléculaire

*Intervenant

B.7 Propriétés vibrationnelles des silicates : un modèle simple capable de reproduire l'influence du degré de polymérisation sur les intensités Raman

Vanessa Labet *† , Philippe Colomban

Laboratoire de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, CNRS : UMR8233 – 4 place Jussieu Case courrier 49 75005 PARIS, France

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour aider à l'identification des silicates amorphes présents dans divers matériaux. En effet, l'indice de polymérisation Ip [1], défini comme le rapport de l'aire de la bande des modes de déformation O-Si-O ($\nu \approx 500$ cm-1) sur celle de la bande des modes d'élongation Si-O ($\nu \approx 1000$ cm-1) apparaît relié au degré de polymérisation du réseau Si-O, i.e. au nombre moyen de O non pontant par Si. Malgré son indéniable efficacité pratique, l'indice Ip manque actuellement d'un support théorique permettant de rationaliser son évolution .

Pour tenter de combler cette lacune nous avons fait appel à la chimie quantique (DFT) et à la simulation numérique [2]. Un ensemble de dix silicates de taille moléculaire a été envisagé permettant de reproduire en grande partie la diversité rencontrée dans les matériaux silicatés en termes de coordination des Si et de contraintes au niveau des angles Si-O-Si. Afin de s'affranchir du problème d'instabilité électronique des petits anions polychargés, les oxygènes non pontants ont été remplacés dans ces systèmes modèles par des fluors, isoélectroniques. La validité de cette stratégie a été vérifiée en comparant la fréquence d'élongation symétrique expérimentale des liaisons Si-O dans les nesosilicates (SiO_4^{4-} isolés) et la fréquence d'élongation symétrique calculée (B3LYP/def2-TZVPD) des liaisons Si-F dans SiF_4 en corrigeant la masse des fluors.

La modélisation des spectres Raman des dix silicates modèles conduit à la même évolution de l'indice Ip que celle observée expérimentalement, ce qui permet de penser que le modèle envisagé contient les informations pertinentes pour comprendre l'influence du degré de polymérisation des silicates sur les intensités Raman relatives des bandes de déformation et d'élongation ; un travail en cours de réalisation.

Mots-Clés: intensité Raman, DFT, silicate, cluster

Références

[1] Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids, 323 (2003) 180.

[2] V. Labet, Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids, 370 (2013) 10.

*Intervenant

†Auteur correspondant: vanessa.labet@upmc.fr

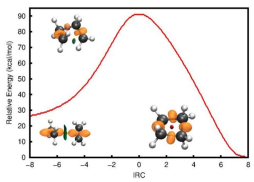
B.8 The Woodward-Hoffmann rules revisited: a topological approach

Roberto A. Boto * [1,2], David Roca-López * [3], Pedro Merino * [3], Patrick Chaquin * [2], Julia Contreras-García * [2], Jean-Philip Piquemal * [2]

[1] Institut du Calcul et de la Simulation (ICS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, 75005 Paris, France
[2] Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, 75005 Paris, France
[3] Laboratorio de Síntesis Asimétrica, Departamento de Síntesis y Estructuras de Biomoléculas, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), Universidad de Zaragoza, CSIC, E-50009, Zaragoza, Aragón, Spain

The 50 year old Woodward-Hoffmann (W-H) rules[1] to predict the stereoselectivity of the pericyclic reactions are revisited using topological approaches. By definition, periciclyc reactions evolve via a cyclic aromatic transition state (TS) of delocalized electrons where bond making and bond breaking occur simultaneously in a cyclic array. Using the orbital symmetry conservation, W-H proposed a list of rules of thumb able to predict the mechanism and hence the stereoselectivity of pericyclic reactions. In spite of their initial succes, W-H rules are no longer valid if the cyclic delocalization of electrons is broken at the TS, giving rise to the so-called pseudopericyclic reactions [2]. Much work has been devoted to show that this electron circulation may be smartly characterized by the topology of the electron localization function (ELF) [3]. Recently it was shown how the combined analysis of the NCI method and ELF may be employed as a visual tool to understand the electron reorganization along an IRC [4]. As observed in the cycloaddition of ethene (figure 1), NCI isosurfaces in the reactants (bottom left, green isosurface) elvolve continously to ring tension in the products(bottom right, red isosurface) through an asummetric TS with twoincoming covalent interactions (top, green and dark blue isosurfaces), being possible to preclude the appearence and disappearence (catastrophes) of ELF basins (orange isosurface). In the present work similar ELF/NCI analyses are applied to some examples of pericyclic and pseudopericyclic reactions.

Mots-Clés: pericyclic reactions, pseudopericyclic reactions, ELF, NCI method



Références

[1] R. B. Woodward, R. Hoffmann. Angew. Chem. Internat. Edit. 8 (1969) 781.
[2] D. M. Birney. J. Am. Chem. Soc.
[3] E. Matito, J. Poater, M. Solà. ChemPhysChem 7 (2006) 111.
[4] N. Gillet, R. Chaurdet, J. P. Piquemal. J. Chem. Theory Comput 8 (2012) 3393.

*Intervenant

B.9 Etude théorique de la réaction de formation des esters glycidiques α-chlorés en série aliphatique par les méthodes quantiques DFT

Zouhair Lakbaibi *† [1,2,3], Mohamed Tabayaoui [2,3], Abdeslam El Hajbi [1]

[1] Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Département de Chimie, Faculté des Sciences Université ChouaibDoukkali, BP20, 24000 EL Jadida, Maroc.
[2] Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique et Environnement (LCOBE), Département de Chimie, Faculté des Sciences Université ChouaibDoukkali, BP20, 24000 EL Jadida, Maroc. – Département de Chimie, Faculté des Sciences Université ChouaibDoukkali, BP20, 24000 EL Jadida, Maroc, Maroc
[3] Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Université Mohamed V Rabat-Agdal, Faculté des Sciences, 4 Av. Ibn Battouta, B.P. 1014 RP, M-10000 Rabat, Maroc

Dans ce présent travail, nous avons déterminé par la méthode quantique de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT B3LYP/6-311G(d,p) l'optimisation géométrique des réactifs, des produits obtenus au cours de la réaction , les énergies correspondantes aux réactifs et aux produits , la densité électronique située au niveau de certains atomes des réactifs , le caractère électrophile et nucléophile des réactifs , les indices de Fukui, les mollesses locales condensées, les indices d'électrophilie et de nucléophilie locale, certaines grandeurs thermodynamiques de la réaction de l'isobutyraldéhyde et du dichloroacétate d'isopropyle , la localisation des états de transition, les populations électroniques atomiques et les indices de réactivité calculés par l'utilisation des analyses de population naturelle (NPA),électrostatiques MK et CHelpG, analyse de surface d'énergie potentielle et la nature du mécanisme réactionnel.

Mots-Clés: Mots clés : DFT, B3LYP/6, 311G (d, p), indices de Fukui, mollesses locales condensées, indices d'électrophile, nucléophilie, populations électronique atomiques, indices de réactivité.

*Intervenant
†Auteur correspondant: zouhairshaim@gmail.com

B.10 Photophysique de chromophores organiques en solution : confronter expérience et calculs TD-DFT

Steeve Laroussi * , Claudine Katan† , Karine Costuas‡

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Institut National des Sciences Appliquées (INSA) - Rennes, Universite de Rennes 1, CNRS : UMR6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] – Campus de Beaulieu - Bât. 10 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France

Les dérivés de la triphenylamine intéressent la communauté scientifique pour leurs applications dans différents domaines, comme l'électronique moléculaire ou la bio-imagerie à deux photons.1 Ces composés sont souvent fluorescents, et l'introduction de groupements accepteurs permet de moduler la longueur d'onde et l'intensité de fluorescence.2
Dans cette affiche, nous discutons de la nature de l'absorption et de l'émission des dérivés présentés sur le schéma ci-dessous. Pour ce faire, différents calculs DFT et TD-DFT ont été réalisés avec des fonctionnelles hybrides globales et hybrides corrigées longues portées. Afin de se rapprocher des conditions expérimentales, tout en limitant le coût de calcul, le modèle de solvant implicite PCM a été utilisé. De plus la confrontation des différents niveaux de théorie avec l'expérience permet de valider la méthode de calcul utilisée et de mettre en évidence l'importance du bonne prise en compte du solvant pour ce type d'étude. L'analyse de ces résultats permet une compréhension fine des phénomènes de fluorescences des dérivés de la triphenylamine. Les calculs mettent notamment en évidence une différence de géométrie importante entre les états fondamentaux et excités de ces différents dérivés. Ces changements de géométries jouent un rôle clés dans la compréhension de la luminescence de ces composés.

Mots-Clés: DFT, TD, DFT, Triphenylamine, PCM

*Intervenant
†Auteur correspondant: claudine.katan@univ-rennes1.fr
‡Auteur correspondant: karine.costuas@univ-rennes1.fr

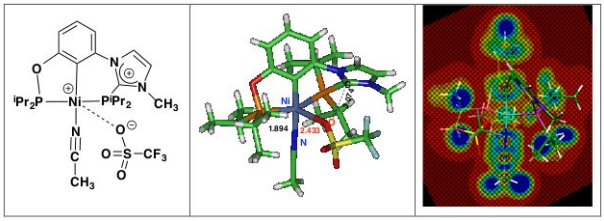
B.11 Interaction nickel-triflate dans un “pinceur” à extrémité phosphine cationique : “pentacoordination” ou simple liaison ionique ?

Christine Lepetit * , Boris Vabre , Davit Zargarian , Yves Canac , Remi Chauvin

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) – CNRS : UPR8241 – 205, Route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4, France

Une série de complexes pinces de nickel, à extrémités périphériques pauvres en électrons, a été préparée et testée en catalyse d’hydroamination de nitriles en amidines [1].
Dans la structure expérimentale du pinceur le plus actif, la proximité du centre métallique et de l’anion triflate ainsi que la géométrie pyramidale à base carrée, suggèrent une “pentacoordination” du centre Ni(II), coordination peu présente dans la bibliographie, et a priori improbable d’après l’analyse orbitalaire de fragments.
L’étude théorique montre que cette interaction est observée uniquement avec les ligands pinces à extrémité phosphine alpha-cationique. L’analyse par décomposition de l’énergie (EDA) indique que cette interaction est principalement de nature électrostatique. L’analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) montre qu’il s’agit d’une liaison ionique. L’éclatement de la couche de valence du nickel suggère l’existence d’un faible caractère covalent à cette liaison. Comme proposé pour des systèmes biochimiques [2], le volume et la population du bassin ELF de sous-valence V(Ni), devrait permettre de “quantifier” ce caractère covalent en fonction de la nature du co-ligand et du contre-ion.
La double interaction de l’anion triflate avec le centre métallique cationique et avec le cycle imidazolium de l’amidinophosphine, suggère que ce dernier pourrait avoir un effet directeur permettant de contrôler la sélectivité des réactions catalytiques mettant en jeu des substrats anioniques.

Mots-Clés: pinceurs de nickel, analyse ELF



Références

[1] B. Vabre, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, D. Zargarian Chem. Commun. 2012, 48, 10446.
[2] B. de Courcy, J.-P. Dognon, C. Clavaguera, N. Gresh, J.-P. Piquemal Int. J. Quant. Chem., 2011, 111, 1213.

*Intervenant

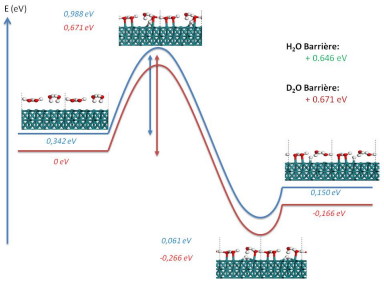
B.12 Construction ab initio d'un diagramme de phase potentiel.température : Le cas de l'interface eau/Ru(0001)

Nicolas Lespes *† , Jean-Sébastien Filhol

Institut Charles Gerhardt Montpellier - Chimie, Théorique, Méthodologies, Modélisation (ICGM-CTMM) – Aucune – Place Eugène Bataillon 34 095 Montpellier Cedex, France

Le domaine de l'électrochimie dans les matériaux ouvre un large éventail d'applications, comme les piles, les batteries, la catalyse ou encore la corrosion des métaux. Les aspects électrochimiques naissent à une interface entre un conducteur électrique (l'électrode) et, soit un isolant électronique, soit un conducteur ionique. L'importance de la modélisation de ces interfaces électrochimiques permet la compréhension des phénomènes électrochimiques à l'échelle atomique qui sont difficilement accessible expérimentalement. Par exemple la structure d'une interface (métal-eau ou métal-solvant) peut être modifiée par le potentiel appliqué induisant ainsi une modification structurale de l'interface mais aussi de ces propriétés de solvatation locales conduisant à une forte modification de la réactivité de surface.
Dans un premier temps, nous avons étudiés les effets électrochimiques sur la structure d'une monocouche d'eau sur du Ru(0001) en étudiant par des calculs DFT un ensemble de structures possibles [1 – 3] et observées [4 – 5] en fonction du potentiel appliqué [6 – 7]. Puis à l'aide de modèles classiques de physique statistique, nous avons déterminé le diagramme de phase électrochimique en température (i.e T Vs Potentiel électrochimique) pour l'ensemble de ces phases. L'étude des effets cinétiques isotopiques sur ce genre de système en température et en électrochimie nous a permis comprendre pourquoi l'eau lourde ne se dissocie pas sur le ruthénium.

Mots-Clés: Ru(0001), monocouche d'eau, Density Functional Theory, Electrochimie, Diagramme de phase, effect isotopique, Calcul à température



Références

[1] J. Carrasco, A. Hodgson, A. Michaelides, Nature Materials 11 (2012) 667-674.
[2] S. Haq, C. Clay, G.R. Darling, G. Zimbitas, A. Hodgson, Physical Review B 73 (2006) 115414.
[3] P.J. Feibelman, Science 295 (2002) 99-102.
[4] D.N. Denzler, C. Hess, R. Dudek, S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf, G. Ertl, Chemical Physics Letters 376 (2003) 618-624
[5] S.Maier, I. Stass, J.I. Cerda, M. Salmeron, Physical Review Letters 112 (2014) 126101
[6] J.S. Filhol, M.L. Doublet, Catalysis Today 202 (2013) 87-97.
[7] M. Mamatkulov, J.S. Filhol, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 7675-7684.

*Intervenant
†Auteur correspondant: lespes.nicolas@gmail.com

B.13 Propriétés énergétiques et thermodynamiques des agrégats d'eau purs et protonés sur des PAHs

Luiz Fernando Lopes Oliveira *† , Mathias Rapacioli , Jérôme Cuny , Aude Simon , Fernand Spiegelman

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont une importante classe de molécules en astrochimie, proposés comme candidats pour expliquer les bandes infrarouges aromatiques [1]. Par ailleurs, les PAHs, qui peuvent être formés lors de la combustion de substances carbonées, sont aussi présents dans l'atmosphère où il rentrent en interaction avec des molécules d'eau. Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, nous avons mené une étude théorique des propriétés des agrégats d'eau, des PAHs et des agrégats d'eau sur des PAHs. Cette étude a été réalisée en complément d'études expérimentales.

Nous avons utilisé la méthode self-consistent-charge density-functional based tight-binding (SCC-DFTB) [2] qui a déjà montré sa capacité à décrire la structure électronique des agrégats de PAHs et d'eau [3]. Pour obtenir les propriétés thermodynamiques ou structurelles de ces systèmes, il est nécessaire d'explorer correctement leur surface d'énergie potentielle (PES). Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes, telle que la dynamique moléculaire, le Monte Carlo et le force biased Monte Carlo. Toutes ces approches ont été utilisées dans leurs implémentation de type parallel tempering.

Dans ce poster, après avoir exposé les méthodes mentionnées ci-dessus nous présenterons et discuterons la modélisation des courbes de capacité calorifique pour des agrégats d'eau de différentes tailles. Nous montrerons que nos résultats dans le cas d'agrégats d'eau protonés, $(H_2O)_nH^+$ (n=21-23), sont en accord qualitatif avec de récents résultats expérimentaux [4].

Finalement, des résultats obtenus concernant l'adsorption de l'hexamère $(H_2O)_6$ et de l'octamère $(H_2O)_8$ d'eau sur deux types de PAHs: coronene ($C_{24}H_{12}$) et circumcoronene ($C_{54}H_{18}$), seront discutés.

Mots-Clés: PAHs, agrégats d'eau, DFTB, Parallel tempering Monte Carlo, Parallel tempering molecular dynamics

Références

[1] Léger et al. Astron. Astrophys. 1984, 137 L5.

[2] Elstner et al. Phys. Rev. B, 1998, 58, 7260–7268.

[3] Dontot et al. Phys. Status Solidi 2012, 249, 245; Simon et Spiegelman, J. Chem. Phys. 2013, 138, 194309.

[4] Boulon et al. J. Chem. Phys. 2014, 140, 164305.

*Intervenant

†Auteur correspondant: luiz.oliveira@irsamc.ups-tlse.fr

B.14 The Exceptional Stability of Azacalixphyrin and its Dianion

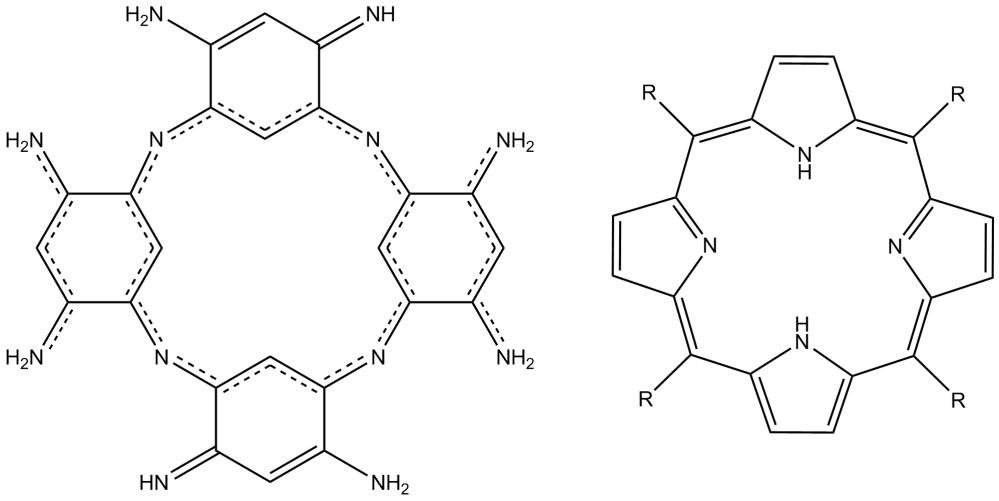
Gabriel Marchand *† [1], Adèle Laurent [1], Denis Jacquemin [1,2]

[1] Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM) – CNRS : UMR6230, Université de Nantes – UFR des Sciences et des Techniques - 2 rue de la Houssiniere BP 92208 - 44322 NANTES Cedex 3, France

[2] Institut Universitaire de France (IUF) – Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Maison des Universités, 103 Boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

Azacalixphyrin (Fig.1, left) is the precursor of potentially highly versatile isostructural and isoelectronic "pyrrol-free" analogues to porphyrins (Fig.1, right) [1]. Like porphyrins, the molecular basis of azacalixphyrin is composed of a 16-membered ring containing 18 delocalized pi electrons, implying aromaticity according to the Hueckel's rule. Surprisingly, this new macrocyclic compound is stable to such an extend that it could be exposed to air for months as a solid or for days in solution without detectable changes. This high stability is preserved even in the presence of water under air. However, no rationalization of this specific property has been established yet.
Here, we present a theoretical study on the stability of azacalixphyrin. In addition, since we find that azacalixphyrin has the ability to capture easily two electrons, we also discuss the results obtained with its dianion. We show that the aromaticity of azacalixphyrin is very close to that of highly aromatic compounds such as benzene. We also find that all reactions with water are extremely endergonic, especially for the dianion.

Mots-Clés: Azacalixphyrin macrocycle, porphyrin analogue, stability, dianion, density functional theory



Références

[1] Chen, Z.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Elhabiri, M.; Siri, O. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6250-6254

*Intervenant

†Auteur correspondant: gabriel.marchand@univ-nantes.fr

B.15 Champ de forces de nouvelle génération pour des simulations de complexes de lanthanides et d'actinides en solution

Aude Marjolin [1,2], Christophe Gourlaouen [3], Carine Clavaguera *† [4], Pengyu Ren [5], Jean-Philip Piquemal‡ [1], Jean-Pierre Dognon * § [2]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

[2] Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE) – CEA – CEA Saclay, DSM/IRAMIS/NIMBE, Bât.125 91191 Gif sur Yvette cedex, France

[3] Institut de Chimie de Strasbourg (ICS) – CNRS : FR2351, université de Strasbourg – 4, rue Blaise Pascal 67000 STRASBOURG, France

[4] Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 – France

[5] Department of Biomedical engineering – University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-1062, États-Unis

Depuis une quinzaine d'années, nous menons au CEA des études théoriques destinées à comprendre la solvatation et la complexation en milieu aqueux et organique des éléments lanthanides (Ln) et actinides (An) à différents degrés d'oxydation. Ces recherches sont menées au CEA pour des applications dans le domaine du retraitement du combustible nucléaire usé, de la toxicologie nucléaire et de l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM).
Un des objectifs est de simuler quantitativement les phénomènes dynamiques impliqués (échanges de molécules d'eau, etc.) ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées lors de la complexation d'ions Ln ou An avec des molécules organiques en solution. Nos travaux sont basés sur des simulations de dynamique moléculaire classique utilisant un champ de forces polarisable (AMOEBA). Compte tenu de la nature des éléments étudiés et de la nécessité d'avoir une démarche prédictive, les champs de forces "classiques" ne sont pas adaptés et des développements méthodologiques sont nécessaires. Notre approche est basée sur un nombre limité de paramètres transférables et dérivés à partir de calculs ab initio uniquement, sans inclure de données expérimentales. Les paramètres pour les éléments 4f et 5f sont obtenus à partir de données fondamentales de référence telles que les polarisabilités dipolaires atomiques et les courbes d'énergie potentielle pour des dimères ion-eau ou ion-ligand. Les problèmes spécifiques posés par les ions lanthanides et actinides et les solutions théoriques proposées seront présentés. Les résultats porteront sur la structure des couches d'hydratation, la dynamique et les enthalpies libres d'hydratation de cations lanthanides et actinides.
Ce projet collaboratif regroupe des équipes du CEA, de l'UPMC, de l'Université de Strasbourg, de l'Ecole Polytechnique et de l'Université d'Austin (USA).

Mots-Clés: lanthanide, actinide, champ de forces polarisable, dynamique moléculaire

*Intervenant
†Auteur correspondant:
‡Auteur correspondant:
§Auteur correspondant:

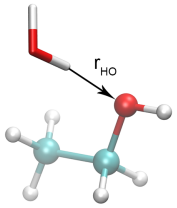
B.16 Toward a better description of solute/water interactions for SemiEmpirical Born-Oppenheimer Molecular Dynamics

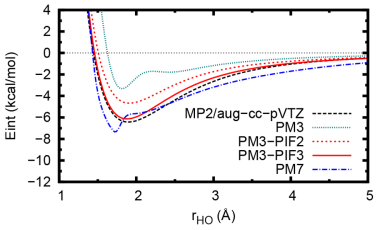
Antoine Marion *† , Gérald Monard‡ , Manuel Ruiz-Lopez§ , Francesca Ingrosso¶

Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC UMR 7565) – CNRS : UMR7565 – Boulevard des Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France, France

Modeling biomolecular systems by explicitly taking into account the quantum mechanical behavior of the electrons represents one of the greatest challenges for theoretical chemistry studies. This is often achieved by coupling Molecular Dynamics (MD) with quantum chemistry methods. However, demanding computational efforts are usually necessary.
We recently developed a new scheme allowing us to perform reasonably long Born-Oppenheimer MD simulations of large systems using a quantum electronic Hamiltonian described at the SemiEmpirical (SE) level (SEBOMD [1]). This technique has already been successfully applied to simulate liquid water [1] and N-methylacetamide [2] in aqueous solution.
Although SE methods are very appealing because of their low computational cost, they were not originally developed to model intermolecular interactions. Some improvements were proposed in the past years for water and small hydrated systems (PM3-PIF2).[3] However, our recent work has shown that most of the current SE methods in the literature are not reliable to predict the properties of hydrophobic groups in aqueous solution. We have thus developed a new 'force field like' SE approach (PM3-PIF3), in which atom types are introduced to reproduce high level ab initio interaction energy surfaces.[4] Here we shall discuss this methodology and present its application to a few model systems (from simple 1:1 solute-water complexes to small biomolecules in aqueous solutions).

Mots-Clés: Semiempirical NDDO, BOMD, biological systems





Références

[1] G. Monard, M. I. Bernal-Uruchurtu, A. Van der Vaart, K. M. Merz Jr., and M. F. Ruiz-Lopez J. Phys. Chem. 109, 3425 (2005).
[2] F. Ingrosso, G. Monard, M. Hamdi Farag, A. Bastida, and M. F. Ruiz-Lopez J. Chem. Theory Comput. 7, 1840 (2011).
[3] W. Harb, M.I. Bernal-Uruchurtu, M.F. Ruiz-Lopez Theor. Chem. Acc. 112, 204 (2004).
[4] A. Marion, G. Monard, M.F. Ruiz-Lopez and F. Ingrosso (submitted).

*Intervenant
†Auteur correspondant: antoine.marion@univ-lorraine.fr
‡Auteur correspondant: gerald.monard@univ-lorraine.fr
§Auteur correspondant: manuel.ruiz@univ-lorraine.fr
¶Auteur correspondant: francesca.ingrosso@univ-lorraine.fr

B.17 Apatite composition effect on (U-Th)/He thermochronometer: a quantum point of view

Duval Giancarle Mbongo Djimbi * [1], Jérôme Roques [1], Cécile Gautheron [2], Laurent Tassant-Got [1], Eric Simoni [1], Chloé Gerin [1]

[1] Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) – CNRS : UMR8608, IN2P3, Université Paris XI - Paris Sud – IPN - 15, rue Georges Clemenceau - 91406 ORSAY CEDEX, France
[2] Interactions et dynamique des environnements de surface (IDES) – CNRS : UMR8148, INSU, Université Paris XI - Paris Sud – Dépt. des sciences de la terre Bâtiments 504 & 509 91405 ORSAY CEDEX, France

Periodic Density Functional Theory (DFT) calculations on apatite lattice have been performed to investigate the chemical composition effect on He diffusion and its impact on the (U-Th)/He thermochronometer. Two preferential diffusion directions in both structures have been identified, one along the fluorine atoms and the other one in the plane orthogonal to the later direction. A NEB has been used to determine the activation energies, which range from 95.500 to 106.100 kJ/mol for the F-apatite and from 79.118 to 166.920 kJ/mol for the $Cl_{0.25}$-apatite. According to the energy barriers a small anisotropy is noticed in the case of the pure F-apatite and a more pronounced anisotropy in Cl0.25-apatite. Consequently He diffuses preferentially in the plane in case of Cl0.25-apatite while a 3 dimension (3D) diffusion process is observed in the pure F-apatite at low temperature.
In a second part, Kinetic Monte Carlo calculations have been performed to simulate the He 3D diffusion in the two-apatite lattices composition. From these calculations the Arrhenius law gives us access to the diffusion coefficient for infinite crystal such as:
D (cm^2/s)=2.810-4 (cm^2/s) exp(-98.94 (kJ/mol) / RT)pure F-apatite
D (cm^2/s)=3.010-4 (cm^2/s) exp(-108.00 (kJ/mol) / RT)Cl0.25-apatite

He diffusion in F-apatite is significantly different that for the Cl0.25-apatite, with calculated closure temperature of 41 to 71°C, for a 50 micron grain size and a cooling rate of 10°C/Ma. . On can conclude that (1) the apatite grain shape and size are important parameters, as even the slight anisotropic He behavior of the F-apatite has some impact on the He age. The use of the active radius allows taking account of this behavior and will reduce the age dispersion. And (2) for high chlorine content ($\geq$25%), He diffusion behavior is significantly different compared to F-apatite and can explain some not understood He age variations.

Mots-Clés: thermochronometre, apatite, diffusion, hélium, DFT A.68m

*Intervenant

B.19 Application de la DFT à une réaction de polycondensation de type Friedel-Crafts

Sigismund Melissen * [1,2]

[1] École normale supérieure de Lyon (ENS LYON) – École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – 15 parvis René Descartes - BP 7000 69342 Lyon Cedex 07, France
[2] Chimie Organique et Bioorganique : Reactivité et Analyse (COBRA) – CNRS : UMR6014, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] - Rouen – Rue Tesniere - 76821 - Mont Saint Aignan, France

Le mécanisme des différentes réactions de benzoylations de type Friedel-Crafts [1] sur des molécules phenyle-aromatiques a été étudié [2] en utilisant la théorie de la fonctionelle de la densité (DFT). La fonctionnelle hybride avec corrections longue-portée et Van der Waals wB97X-D [3] est particulièrement adaptée aux interactions attendues dans cette famille de réactions.
Les réactions sont liées à la polycondensation des poly aryle éther cétones (PAEK), une famille de polymères de haute-performance [4, 5]. En particulier, les benzoylations du benzène et des positions o-, m-, et p- du diphenyle éther ont été étudiées, dévoilant une réactivité differente pour chacune des positions, en cohérence avec la nature o-, p- orienteur du groupement éther. La réaction sur la position o- du diphenyle éther est d'intérêt particulier, car elle est suivie par une cyclisation dont le mécanisme n'a pas encore été décrit dans la littérature et qui sera détaillé sur mon poster [6].
L'étape déterminante de toutes les réactions est la formation du cation, suivie en importance par la formation de l'intermédiaire de Wheland ou par l'élimination de l'hydrogène, suivant la nature du substituant.

Mots-Clés: Poly Aryle Ether Cétone, polymérisation, Friedel Crafts Acylation, DFT, DFT conceptuelle, dispersion, xanthydrole

Références

[1] S. Yamabe et al., J. Phys. Org. Chem. 22 1094 (2009).
[2]. S.T.A.G. Melissen et al., J. Mol. Model. 19 4947 (2013).
[3] J.D. Chai et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 10 6615 (2008).
[4]. M.G. Zolotukhin et al., Polymer 38, 3441 (1997).
[5]. G.A. Olah et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 6964 (1971).
[6]. S.T.A.G. Melissen et al., J. Mol. Model. (to be submitted).

*Intervenant

B.20 Thermochemistry of gaseous ruthenium compounds in case of severe accident in a nuclear pressurized water reactor

Faoulat Miradji * [1,2]

[1] PSN-RES/SAG/LETR (IRSN) – Ministère de l'écologie de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire – Centre de Cadarache, BP3, 13115 Saint Paul Lez Durance Cedex, France
[2] Physicochimie des processus de combustion et de l'atmosphere (PC2A) – CNRS : UMR8522, Université Lille I - Sciences et technologies – UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE -LILLE 1 batiment C11 59655 VILLENEUVE D ASCQ CEDEX, France

During a severe accident in a pressurized water reactor with an air ingression in the core fuel, ruthenium compounds can be released in large amount through oxides formation. Regarding nuclear safety, ruthenium compounds are high radio-contaminants which are important at short and medium time scale. In case of outside releases, the behavior of ruthenium tetroxide (RuO_4), highly volatile, is of great importance and has to be well understood and modelled. The outside releases evaluation is greatly uncertain due to a lack of data. One point of improvement is to consolidate the thermochemical data (DfH°298K, S°298K, Cp=f(T)) relative to gaseous Ru oxides, hydroxides and oxy-hydroxides. One mean is to use quantum chemistry tools combined with statistical thermodynamics to get such parameters.
This work deals with the determination of geometrical parameters as well as of thermodynamics for ruthenium-containing species [RuOx (x = 1-4) and $RuO_y(OH)_z$ (y,z $\leq$ 3)].
In order to find a suitable methodology, we performed on target species DFT calculations with Gaussian 09 code, using TPSS and TPSSh functional with basis set aug -cc-pVXZ (X=T,Q,5) and the CBS extrapolation. The ruthenium atom was described by the pseudopotential ECP28MDF. We found structural and geometries parameters which allow us to calculate entropies and Cp. Standard enthalpies of formation of ruthenium gaseous oxides at 298 K have been calculated from four reactions. Results are compared to post HF theory CCSD(T). In addition, due to ruthenium multireference states, multireference configuration interactions: MRCI, AQCC, ACPF, CASPT2, NEVPT2 and QDNEVPT2 were also performed in dual level method to evaluate correlation and spin orbit effect with MOLPRO software. Data obtained are discussed and compared to the few available data in literature. These thermodynamic data will be used to simulate the results of experimental tests dedicated to the transport of Ru through RCS conditions.

Mots-Clés: ruthenium, thermochemistry, nuclear, oxides

*Intervenant

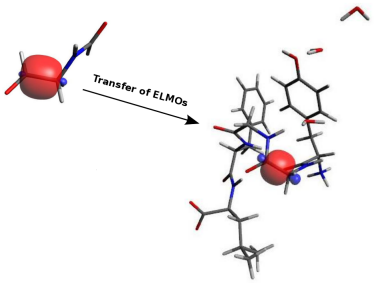
B.21 Assessing the transferability of Extremely Localized Molecular Orbitals to large systems

Benjamin Meyer *† , Alessandro Genoni‡

Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) – CNRS : UMR7565, Université de Lorraine : UMR7565 – France

Nowadays, one of the goals of theoretical chemistry consists in developing new quantum mechanical strategies to study large molecular systems at a sensitively reduced computational cost. In this context several research groups have recently developed different linear scaling methods that have been successfully used in important fields, such as molecular material modeling and drug design.
In this framework one possibility is based on the observation that molecules are generally constituted by recurrent functional units roughly maintaining the same properties in different environments. Therefore, following a sort of LEGO approach, if we could define transferable localized Molecular Orbitals (MOs) describing the above mentioned functional units, in principle we would be able to almost instantaneously obtain the wave function (or the electron density) of very large systems.
Unfortunately, the canonical Hartree-Fock MOs and the traditional localized MOs are completely or partially delocalized on the whole system on which they are calculated and they are not suitable for the purpose mentioned above. That is the reason why, in this approach, it is necessary to resort to the Extremely Localized Molecular Orbitals (ELMOS) [1] that are orbitals strictly localized on small molecular functional units and that can be easily transferred [2, 3].
Our goal is to construct a database of ELMOs that cover all the possible functional groups of the natural amino acids. To accomplish this task we are currently studying the transferability of the Extremely Localized Molecular Orbitals to quite large biomolecular systems (e.g. Leu-enkephalin polypeptide) comparing different electron densities resulting from the transfer of ELMOs defined on different set of model molecules.

Mots-Clés: Extremely Localized Molecular Orbitals, transferability, LEGO approach, linear scaling methods, polypeptides.



Références

[1] H. Stoll, G. Wagenblast, H. Preuss, Theoret.Chim. Acta 57 (1980) 169.
[2]M. Sironi, A. Genoni, M. Civera, S. Pieraccini, M. Ghitti, Theor. Chem. Acc. 117 (2007) 685.
[3] A. Genoni, M.Ghitti, S. Pieraccini, M. Sironi, Chem. Phys. Lett. 415 (2005) 256.

*Intervenant
†Auteur correspondant: benjamin.meyer@univ-lorraine.fr
‡Auteur correspondant: alessandro.genoni@univ-lorraine.fr

B.22 Sur l'interaction entre composés organiques de mercure et nucléobases : une étude expérimentale et théorique

M. Merced Montero-Campillo *† [1], L. Latrous [2], Manuel Yáñez [1], V. Haldys [3], Jean-Claude Guillemin [4], Jean-Yves Salpin‡ [3], E. León [3]

[1] Universidad Autonoma de Madrid (UAM) – Espagne
[2] Faculté des Sciences de Tunis – Tunisie
[3] Université d'Evry Val d'Essonne – – – France
[4] Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes – – – France

Le mercure est une des métaux les plus toxiques et aussi très persistant dans la chaine trophique, ainsi que ses formes organométalliques RHg^+ (R=groupement alkyle). Ces cations sont capables d'interagir avec plusieurs structures biologiques supramoléculaires. Ils démontrent une haute affinité pour l'ADN et en particulier par les résidus de thymine. La structure des adduites entre les ions RHg^+ et les bases d'ADN est encore à déterminer et les études en phase gaz, en combinant techniques expérimentales (Mass Spectrometry (MS) et InfraRed Multiple Photon Dissociation (IRMPD)) avec des calculs DFT, peuvent aider la dessus.
Dû à l'interaction entre les ions RHg^+ et les nucleobases d'uracile, thymine et cytosine, les complexes [RHgU]+, [RHgT]+ et [RHgC]+ sont générés abondamment. Ensuite, une réaction de transfert du groupement alkyle du cation vers la nucleobase, avec élimination de Hg0 a lieu. La structure moléculaire des possibles fragments formés pendant la réaction a été calculée avec DFT pour déterminer la stabilité relative et comparer les données IR théoriques avec les résultats IRMPD. La fonctionnelle et la base ont été choisis après une étude approfondie de plusieurs fonctionnelles et leur description des données spectroscopiques des composés de mercure alkylées. Les structures ont été complètement optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(d,p)/DEF2-TVZPPD et après recalculées leur géométrie fixe au niveau B3LYP/6-311+G(3df,2pd)/DEF2-QZVPD. Nous nous proposons de montrer les résultats de cette comparaison pour identifier la nature des fragments crées.

Mots-Clés: Mercure, nucléobases, DFT, IRMPD

Références

[1] Anichina, J.; Dobrusin, Z.; Bohme, D. K. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 15106.
[2] Salpin, J. Y.; Guillaumont, S.; Tortajada, J.; MacAleese, L.; Lemaire, J.; Maitre, P. ChemPhysChem 2007, 8, 2235
[3] Montero-Campillo MM. ; Lamsabhi A. ; Mo O. ; Yanez M. Theor. Chem. Acc. 2013, 132, 1328.

*Intervenant
†Auteur correspondant: mm.montero@uam.es
‡Auteur correspondant: jean-yves.salpin@univ-evry.fr

B.23 Descripteur Dual : nouvelles bases théoriques et applications récentes

Christophe Morell *

Institut des Sciences Analytiques (ISA) – CNRS : UMR5280, PRES Université de Lyon, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon, Université Claude Bernard - Lyon I – 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

La réactivité chimique et la sélectivité d'un système chimique peuvent généralement s'interpréter en termes de réponses ou dérivées de l'énergie électronique du système à des perturbations extérieures. Ces dérivées constituent un ensemble de descripteurs locaux et globaux à partir duquel le comportement chimique d'un système peut être rationalisé. Cette approche est appelée DFT conceptuelle [1]. La DFT conceptuelle devrait reposer sur trois principes incontournables : l'observabilité, l'universalité et la rigueur mathématique [2] ; L'interprétation de la réactivité chimique doit s'appuyer sur des observables quantiques ; les outils développés doivent être indépendants du type de calcul ; les outils développés doivent être mathématiquement définis. Idéalement, les outils développés devraient aussi avoir un sens physique. Le descripteur dual [3, 4] (DD) répond à l'ensemble de ces critères.

$$f^{(2)} = \Delta f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial N^2}\right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(\vec{r})}\right)_N$$

Le but de cette présentation est double. Il s'agira en premier lieu de présenter les bases physiques du descripteur dual et son évolution[5, 6]. En second lieu, il s'agira de présenter quelques applications du descripteur dual à l'interprétation de la régiosélectivité de réactions. $[7-10]$.

Mots-Clés: DFT conceptuelle, descripteur dual, concepts chimiques

Références

[1] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langeneacker, W. Chem. Rev. 2005, 109, 205
[2] Johnson, P.A.; Bartolotti, L.J.; Ayers, P.W.; Fievez, T.; Geerlings, P. Charge Density and Chemical Reaction: a Unified View from Conceptual DFT, in Modern Charge Density Analysis Springer 2012
[3] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. J. Phys. Chem. A. 2005, 109, 205
[4] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Chem. Phys. Lett. 2006, 425, 342
[5] Morell, C.; Ayers, P.W; Grand, A.; Chermette, H. Phys. Chem. Chem. Phys, 2011, 13, 9601
[6] Tognetti, V.; Morell, C.; Joubert, L.; Chermette, H. Phys. Chem. Chem. Phys, 2013
[7] Morell, C.; Grand, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A. Theoretical and Computational Chemistry. Vol 17: Theoretical Aspects of Chemical Reactivity. Volume Editor: Alejandro Toro-Labbé. Elsevier. 2006
[8] Morell, C et al J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 2274
[9] Ayers, P.W, Morell, C.; De Proft, F.; Geerlings, P. Chem. Eur. J. 2007, 8240
[10] Geerlings, P.; Ayers, P.W; Toro-Labbé, A.; Chattaraj, P.K.; De Proft, F.; Acc. Chem. Res., 2012, 45 (5), pp 683–695

*Intervenant

B.23 Open-shell Random Phase Approximation: application to Atomisation Energies and Energy Barrier Heights

Bastien Mussard *† [1,2], Julien Toulouse [2], Eleonora Luppi [2], Peter Reinhardt [2]

[1] Institut du Calcul et de la Simulation (ICS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – UPMC Paris 06, 4, place Jussieu, 75005 Paris, France
[2] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

The Random Phase Approximation (RPA) can be derived in different variants (depending on how the exchange interactions are handled) and in different formulations (depending on how the integrations involved in the equations are carried out)[1]. The past explorations of the performances of these versions of RPA to calculate ground-state correlation energies of closed-shell electronic systems, in particular
systems where long-range electron-electron interaction play an important role and in the context on range-
separation[2 – 5], have provided a first understanding of the quality and drawbacks of these different RPAs.
Open-shell RPA has been developed and implemented for most of the variants/formulations mentioned above. We present here tests of the use of unrestricted RPA to calculate atomisation energies and energy barrier heights. This exploration of a new range of applications gives additional insights into the performance of the different RPA versions.

Mots-Clés: RPA, Open, shell, application

Références

[1] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, G. Jansen, JCTC 7 3116 (2011)
[2] J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, J. G. Ángyán, PRL 102 096404 (2009)
[3] W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin, J. G. Ángyán, JCP 132 244108 (2010)
[4] J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, J. G. Ángyán, JCP 135 084119 (2011)
[5] J. Toulouse, W. Zhu, J. G. Ángyán, A. Savin, PRA 82 032502 (2010)

*Intervenant
†Auteur correspondant: bastien.mussard@upmc.fr

B.24 Application de la méthode NCI pour déterminer la réactivité de sites structuraux des protéines : les doigts de Zinc

Marie-Laure Bonnet *

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Les doigts de zinc sont de petits motifs structuraux que l'on trouve dans de nombreux systèmes biologiques. Un ou respectivement deux cation(s) mou(x), le Zn(II) , est le plus souvent lié de façon tétraédrique à quatre, ou respectivement six, acides aminés comme la cystéine (C) ou l'histidine (H) selon des motifs C(2)H(2), C(4) ou C(6). Ils participent aux mécanismes de régulation et de transcription des acides nucléiques. Ce sont donc des cibles thérapeutiques de premier ordre pour le traitement de pathologies rétro-virales, et de certains cancers. La caractérisation et la compréhension des interactions entre le cation Zn(II) et ses ligands est donc très importante.
Les interactions non-covalente jouent un rôle clés lors de l'étude du comportement de nombreux systèmes moléculaires, supramoléculaires ou biologiques. Ces interactions sont de natures très diverses. Elles partagent néanmoins toutes les mêmes caractéristiques : la difficulté de les localiser expérimentalement et l'utilisation de méthodes couteuses d'un point de vue théorique. La méthode NCI (Non Covalent Interaction) qui permet de les identifier et d'en estimer la force est basée sur la densité électronique. Les interactions faibles apparaissent alors comme des surfaces de l'espace moléculaire colorées en fonction de leur force.
La validité de NCI a été testée sur des complexes modèles des doigts de Zinc comme le $[Zn(SMe)_4]^{2-}$ et le$[Zn(SPh)_4]^{2-}$ puis sur des complexes biomimétiques types du doigts de Zn de l'enzyme adh (alcool déshydrogénase) et ada (adénosine désaminase). NCI étant une méthode parfaitement adaptée à l'étude des systèmes lorsque les interactions sont encore faibles, sa validité décroit lorsque la force des interactions augmente. Dans de tels cas, l'approche ELF (Electron Localisation Function) peut prendre le relais. Le couplage de ces deux méthodes permettra de décrire de manière exhaustive la réactivité et le comportement des doigts de Zinc depuis les interactions faibles aux liaisons covalentes.

Mots-Clés: Interaction non covalente, Réactivité, Doigt de Zinc

*Intervenant

B.25 On the ring-opening of substituted cyclobutenes to benzocyclobutenes

Paola Nava * , Yannick Carissan

Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, UMR7313 (iSm2) – Aix-Marseille Université - AMU – Campus St. Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France

Recently it has been proven that trans-disiloxybenzocyclobutene combines easily with dioxygene in its triplet state.[1] This opens the perspective of new, stable molecules capable of catching radical systems. The rate limiting step of this reaction is the ring-opening of the substituted benzocyclobutene, which, moreover, is endothermic.
We present in this contribution a careful computational analysis and quantification of effects that play a role in the reaction energy of the ring-opening in substituted cyclobutene. Those effects include hyperconjugation, π delocalization, ring strain and aromaticity. It is found that the energy difference between closed and open forms are dictated mainly by the electronic structure of the open form, in which the rotation along the resulting simple C-C bond drives the electronic delocalization. Our calculations lead us to quantify effects that determine the energy difference in the special case of disubstituted benzocyclobutene with respect to the disubstituted o-xylylene. The role of the siloxo-substituents is clarified by an analysis of the molecular orbitals. From a computational point of view, the agreement on reaction energies from several Density Functional Theory methods have been tested against high-level reference calculations (CCSD(T)).[2]

Mots-Clés: aromaticity, π delocalization, substituent effect, DFT

Références

[1] J. Drujon, R. Rahmani, V. Héran R. Blanc, Y. Carissan, B. Tuccio, L. Commeiras and J.-L. Parrain, PCCP, 2014, 7513-7520.
[2] P. Nava and Y. Carissan., submitted.

*Intervenant

B.26 Propriétés opto-électroniques des interfaces organique/inorganique : vers un design rationnel de dispositifs

Sébastien Nénon *

École normale supérieure de Lyon (ENS LYON) – École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Site Monod, 46 allée d'Italie, 69364 LYON Cedex 07, France

Les interfaces organique/inorganique sont présentes dans une très large gamme de dispositifs, allant de la cellule solaire à la nanoparticule greffée pour l'imagerie médicale, en passant par les transistors ou les capteurs. Cette interface est généralement constituée d'une molécule (ou film moléculaire) déposée ou greffée sur une surface inorganique, qui peut être un simple support ou un matériau actif. Quels que soient les matériaux mis en contact au niveau de l'interface, ils altèrent leurs propriétés respectives en fonction du type d'interaction entre eux, modifiant ainsi les performance attendues lors de l'étude des constituants isolés.
Cette modification des propriétés peut être bénéfique ou non, mais doit dans tous les cas être prise en compte a priori lors de la conception d'un dispositif pour l'électronique organique.
A l'heure actuelle, de nombreuses methodes de chimie théorique permettent de traiter de grands systèmes riches en électrons. Parmi ces methodes, la "Self Consistent Charge Density Functionnal Tight Binding" (SCC-DFTB) représente un bon compromis entre le temps de calcul des méthodes semi-empiriques, et la qualité de la DFT. Cette méthode permet donc de traiter des systèmes de plusieurs nanomètres sous conditions periodiques, offrant ainsi la possibilité d'étudier des surfaces de grande dimension.
Après une brève introduction sur la methode DFTB, nous verrons l'impact des interfaces sur les propriétés de matériaux à travers quelques exemples dans le domaine de l'optique non linéaire ou du photovoltaïque, ainsi que l'utilité d'outils comme la DFTB lors du design rationnel d'un dispositif.

Mots-Clés: DFTB, électronique organique, photovoltaïque, optique nonlinéaire, grands systèmes

*Intervenant

B.27 Spectroscopie IR et UV/Vis d'ions biologiques en phase gazeuse : expériences et modélisation

Gilles Ohanessian * [1], Carine Clavaguera [1], Harout Hampartsoumian [1], Isabelle Compagnon [2], Elena Zvereva [3], Guillaume Van Der Rest [4]

[1] Laboratoire de chimie moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique, CNRS : UMR9168 – Ecole polytechnique 91128 Palaiseau Cedex, France
[2] Institut Lumière Matière (ILM) – CNRS, niversité de L – Université de Lyon 1, France
[3] Russian Academy of Science – Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry, Kazan 420088, Russie
[4] Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

Le développement d'outils de spectroscopie couplés à des spectromètres de masse permet d'étudier la structure " intrinsèque " d'ions biologiques, en l'absence de solvant. Nous obtenons des spectres IR au centre laser CLIO à Orsay, utilisant un dispositif expérimental bien établi. Nous avons récemment couplé au laboratoire un laser OPO/OPA accordable de 210 à 1000 nm à un spectromètre de masse FT-ICR. Les premiers spectres UV/Vis obtenus grâce à ce nouveau montage sont décrits dans ce travail. L'interprétation des spectres, aussi bien IR que UV/Vis, nécessite un recours extensif à la modélisation moléculaire. Dans ce travail, nous combinons spectres IR et calculs pour établir des structures, pour ensuite mettre au point une méthode de calcul de spectres UV/Vis adossée aux spectres expérimentaux. Après une première démonstration du montage UV/Vis sur les acides aminés protonés $TrpH^+$ et $TyrH^+$ déjà décrits dans la littérature, les expériences sont réalisées sur les ions de la flavine mononucléotide (FMN) ou riboflavin-5'-phosphate. La FMN est un groupe prosthétique d'oxydo-reductases, et un cofacteur pour des photorécepteurs de la lumière bleue. Son chromophore est le tricycle aromatique isoalloxazine et sa forme déphosphorylée, la vitamin B2, est elle aussi une molécule biologiquement active. Nous avons étudié les formes protonées et déprotonées de ces trois molécules par spectroscopie d'action IR et UV/Vis and IRMPD action spectroscopies.
Les calculs commencent par une exploration de la surface d'énergie potentielle utilisant le champ de force Amber. Les minima sont regroupés et les plus stables réoptimisés par calculs AM1 puis DFT. A ce stade les spectres IR calculés sont comparés à l'expérience pour établir les structures détectées expérimentalement. Les calculs de spectre UV/Vis peuvent ensuite être calibrés en comparaison aux spectres expérimentaux.
Ces résultats forment une base pour étendre les expériences et les calculs à des protéines contenant ces chromophores.

Mots-Clés: spectroscopie, chromophore biologique, IR, UV/Vis, QM

*Intervenant

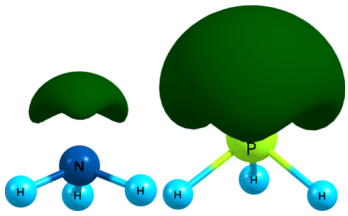
B.28 Visualization of global and intrinsic polarizabilities as a new necessary tool to analyze the molecular polarizability tensor and the reactivity

Nicolás Otero * , Panaghiotis Karamanis† , Christian Van Alsenoy‡ , Claude Pouchan§

Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – CNRS : UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour [UPPA] – Hélioparc Pau Pyrénées 2 av. P. Angot 64053 PAU CEDEX 9, France

The electronic dipole polarizability, a measure of the response of a system to an external electric field, can be considered as the first important term of the dipole moment expansion as a power series in the electric field. Moreover, it is linked to the conceptual DFT through the linear response kernel and the global softness, and plays a relevant paper in the study of dispersion and dipole-dipole interactions. Nonetheless, this tensor in its own cannot describe the local evolution of a molecule when a field is applied, i.e., what atoms or group of atoms are involved. Thereby, several molecular partitionings have been proposed in the literature based on various atomic schemes decomposing it, besides, into two components: on the one hand, the charge delocalization contribution, that depends explicitly on the atom positions and is defined relative to the origin of the coordinate system, and, on the other hand, the intrinsic term. However, in spite of obtaining integrated atomic values, both shape and topology of the global and intrinsic polarizabilities are unknown. Therewith, in this work, we present an implementation scheme to visualize global and intrinsic polarizabities through the Hirshfeld-based atomic regions (Fractional Occupation HirshfeldI approach, FOHI) together with various illustrative examples. Furthermore, this implementation is completely general, that is, it was checked in restricted and unrestricted SCF, post-HF and Kohn-Sham methods, as well as through the analytic and finite field approaches.
To visualize the intrinsic polarizability, we perform a standard FOHI calculation to save the atomic weights. Next, we employ them to partition the first-order density matrices along cartesian directions according to the Hirshfeld-based scheme. After that, each value is multiplied by the corresponding coordinate to achieve all the intrinsic atomic polarizabilities. Finally, the summations are carried out to get the groups of atoms as been necessary.

Mots-Clés: dipole polarizability, atomic partitioning, visualization, reactivity



*Intervenant
†Auteur correspondant: panagiotis.karamanis@univ-pau.fr
‡Auteur correspondant: kris.vanalsenoy@ua.ac.be
§Auteur correspondant: claude.pouchan@univ-pau.fr

B.29 Chemical Trapping of Noble Gases in the Protoplanetary Nebula

Ozge Ozgurel * , Françoise Pauzat

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

The noble gas deficiency observed in Titan's atmosphere (Niemann et al. 2005) together with their non-detection in comets (Weaver et al. 2002; Iro et al. 2003) has led to the hypothesis that these objects could have been formed from planetesimals already impoverished in noble gases. The observed deficit in the afore-mentioned bodies could be due to the sequestration of the noble gases by H_3^+ during the early stages of the solar nebula (Pauzat et al. 2006; Mousis et al. 2008). However, other potential trapping agents, in particular the protonated ions issued from the interaction between H3+ and other species present in the same environment (mostly H_2O, CO, N_2) have to be considered.
A systematic approach was carried out to quantify the sequestration possibilities of Ar, Kr and Xe involving H_3O^+, HCO^+, HOC+and N2H+. The structures and stabilities of the complexes were determined at increasing levels of theory, BH&HLYP, MP2, and CCSD(T) using extended basis sets. The geometries were optimized taking the BSSE corrections into account and the structures of these weak complexes were confirmed to be true minima by vibrational analysis. We found that all of them are acting as possible trapping agents for the three noble gases. A topological analysis of the ELF shows the evolution of the nature of the bonding between the protonated ion and the noble gas when going from Ar to Xe.
From an astrochemical point of view, these theoretical results led to revisit the planetary nebula evolution model. In these circumstances, one can predict that heavy noble gases can be efficiently sequestered by H_3^+ (and/or its derivatives) prior to their condensation epoch, implying that their abundances should be below the observational limit in Titan. The same scenario predicts that comets formed at high heliocentric distances should also be depleted in Kr and Xe.

Mots-Clés: astrochemistry, noble gases complexes, weak interactions, Titan atmosphere

*Intervenant

B.30 Unleashing the Quadratic Non-Linear Optical Responses of Graphene by Confining White Graphene Sections in Its Framework

Karamanis Panaghiotis *† , Nicolás Otero * , Claude Pouchan *

Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – CNRS : UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour [UPPA] – Hélioparc Pau Pyrénées 2 av. P. Angot 64053 PAU CEDEX 9, France

A proof-of-concept about a novel way of designing two dimensional based systems of exceptionally large first order non-linear optical (NLO) activity is presented. The proposed route has been inspired by the recent advances in synthesis of a novel type of graphene hybrid in which finite sections of "white graphene" (c.c hexagonal boron nitride, h-BN) are confined in larger sections of pure graphene. The so called graphene/h-BN hybrids have been grown already as a part of numerous attempts in opening the zero band gab of graphene at the Fermi level by creating asymmetric electron and hole conduction with simultaneous negative-type (with Nitrogen) and positive-type (with Boron) chemical doping.

Mots-Clés: graphene, NLO, Hyperpolarizability, BN/graphene

*Intervenant

†Auteur correspondant: pkaraman@univ-pau.fr

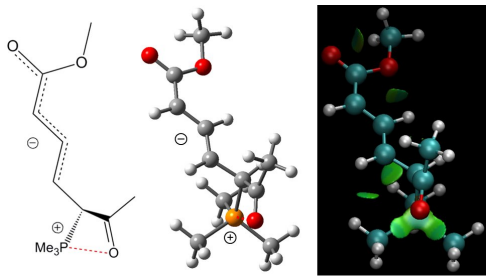
B.31 Comprendre les mécanismes de réaction et la sélectivité en catalyse organique avec la modélisation

Julien Pastor , Elixabete Rezabal , Gilles Frison *†

Laboratoire de chimie moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique, CNRS : UMR9168 – 91128 Palaiseau Cedex, France

L'utilisation de la catalyse organique en synthèse permet d'accéder à de nouvelles architectures moléculaires sans utilisation de catalyseurs organométalliques potentiellement toxiques et utilisant des métaux de transition dont la disponibilité et le prix posent question à moyen terme. Le développement de l'organocatalyse, respectueuse des principes de la chimie verte, est donc en plein essor depuis une dizaine d'année. Parmi les enjeux majeurs auxquels fait face cette catalyse, on trouve notamment le contrôle expérimental de l'activité et de la sélectivité des organocatalyseurs. La modélisation, en particulier par l'étude des mécanismes de réaction et de celle des interactions intra- et intermoléculaires au sein des complexes impliquant réactifs et catalyseur,[1] peut jouer un rôle crucial non seulement dans l'amélioration de la compréhension de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs mais aussi dans l'émergence d'une chimie prédictive où la conception de nouveaux catalyseurs serait orientée par les informations obtenues in silico. Dans cette présentation, nous illustrerons cette approche pour différentes réactions organocatalysées.[2, 3] En particulier, nous montrerons comment des méthodes de modélisation récentes, comme la méthode NCI, apportent des informations clés pour appréhender la réactivité et la sélectivité des catalyseurs. La question de la précision chimique, ou non, des méthodes de modélisation, en fonction de la stratégie de modélisation utilisée, sera également abordée.

Mots-Clés: catalyse, DFT, NCI, mécanisme de réaction, PCM



Références

[1] P. H. Cheong, C. Y. Legault, J. M. Um, N. Çelebi-Ölçüm, K. N. Houk, Chem. Rev. 2011, 111, 5042-5137.

[2] D. Duvvuru, J.-F. Betzer, P. Retailleau, G. Frison, A. Marinetti, Adv. Synth. Catal. 2011, 353, 483-493.

[3] J. Stemper, K. Isaac, J. Pastor, G. Frison, P. Retailleau, A. Voituriez, J.-F. Betzer, A. Marinetti, Adv. Synth. Catal. 2013, 355, 3613-3624.

*Intervenant

†Auteur correspondant: gilles.frison@polytechnique.edu

B.32 Photophysical properties of a dual emittor : a TD-DFT study

Romain Paulino Neto *† [1], Gilles Lemercier [2], Ilaria Ciofini [1]

[1] Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – ENSCP 11, rue Pierre et Marie Curie 75005 PARIS, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) – Université de Reims - Champagne Ardenne, CNRS : UMR7312 – UFR Sciences, BP1039, 51687 Reims Cedex 2, France

Optical properties of 5-(4-dimethylaminophenylethynyl)-1,10-phenanthroline (Phen-PENMe2)[1] in aprotic solvents were studied. Phen-PENMe2 displays a dual emission, which is stemming from the presence of two distinct emissive excited states : an intramolecular charge-transfer (ICT) state and a locally excited (LE) state. The dual emission of Phen-PENMe2 was studied using a combined experimental and theoretical approach. TD-DFT calculations were performed to give more insights to the optical behavior of the compound, linking the two excited states to two different conformations of the molecule. In view of the experimental and theoretical results, the Phen-PENMe2 compound can be seen as a potential local ratiometric probe for medium polarity.

Mots-Clés: DFT, TD, DFT, emission, absorption

Références

[1] Guérin, J.; Aronica, C.; Boeuf, G.; Chauvin, J.; Moreau, J.; Lemercier, G.; J. Lumin. 2011, 131, 2668

*Intervenant
†Auteur correspondant: romain.paulino_neto@etu.upmc.fr

B.33 Dépendance en température de la diffusion du CO_2 dissous dans une solution hydroalcoolique : Le cas des vins de Champagne.

Alexandre Perret *† [1], David Bonhommeau‡ [1], Gérard Liger-Belair [1], Clara Cilindre [1], Jean-Marc Nuzillard [2], Thibaud Cours [1], Alexander Alijah [1]

[1] Groupe de spectrométrie moléculaire et atmosphérique (GSMA) – CNRS : UMR7331, Université de Reims Champagne-Ardenne – Moulin de la Housse - BP 1039 51687 REIMS CEDEX 2, France
[2] Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) – CNRS : UMR7312, Université de Reims Champagne-Ardenne – Moulin de la Housse - BP 1039 51687 REIMS CEDEX 2, France

D'un point de vue strictement chimique, le champagne est une solution hydroalcoolique complexe principalement composée d'eau, d'éthanol et de dioxyde de carbone dissous. La présence de CO_2 dissous dans le liquide est un élément clé impactant plusieurs propriétés sensorielles essentielles telles que la fréquence de formation des bulles et le grossissement des bulles dans le verre. En particulier, la diffusion des molécules de CO_2 est le mécanisme responsable de la nucléation et du grossissement des bulles [1].
En considérant le champagne en première approximation comme une solution hydroalcoolique (12.5 % v/v) sursaturée en CO_2 dissous (à hauteur de 12 g/L), des simulations de dynamique moléculaire en champ de force classique [2] ont été menées tout en respectant les proportions du champagne (50 CO_2, 440 EtOH, 10 000 H_2O). Des simulations de replica exchange ont été utilisées pour équilibrer le système moléculaire à différentes températures (277, 281, 285, 289 et 293 K).
Les coefficients de diffusion du CO_2 déterminés à partir des simulations présentent un très bon accord avec les données expérimentales acquises sur un vin de Champagne [3] . L'éthanol a été identifié comme principal responsable de la valeur du coefficient de diffusion du CO_2 dans le champagne. Ces résultats sont confirmés par deux méthodes expérimentales : la détermination des coefficients de diffusion du CO_2 à différentes températures par spectroscopie RMN ^{1}3C et par une approche indirecte basée sur la mesure fine du taux de grossissement des bulles de CO_2 qui remontent dans une flûte.

Mots-Clés: CO2, diffusion, champagne, dynamique moléculaire, température, replica exchange

Références

[1] Liger-Belair, Sci. Am., 288 : 80, 2003
[2] Perret et al, J. Phys. Chem. B, 118 : 1839, 2014
[3] Autret et al, Anal. Chim. Acta., 73 : 535, 2005

*Intervenant
†Auteur correspondant: alexandre.perret@etudiant.univ-reims.fr
‡Auteur correspondant: david.bonhommeau@univ-reims.fr

B.34 Multidimensional Photochemistry Model: Application to Aminobenzonitrile and Benzopyran

Aurelie Perveaux * [1,2], Pedro Javier Castro Pelaez [3], Mar Reguero [3], Hans-Dieter Meyer [4], Fabien Gatti [2], Benjamin Lasorne [2], David Lauvergnat [1]

[1] Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud and CNRS, UMR 8000, 91405 Orsay,France – LCP, CTMM – France

[2] CTMM, Institut Charles Gerhardt Montpellier, F-34095 Montpellier Cedex 5, France – CTMM – France

[3] Departement de Química Física i Inorgànica, Pl. Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona, Spain – Espagne

[4] Theoretische Chemie, Physikalisch-Chemische Institut, Ruprecht-Karls UniversitätHeidelberg – Allemagne

Photochemistry reactivity of aminobenzonitrile and benzopyrane were studied. CASSCF calculation were done to analyse the potentiel energy surfaces. We developp model for the potentiel energy surfaces to do quantum dynamic calculations

Over the last decades, progress in experimental techniques combined with theoretical simulations has given access to studying and controlling the photochemical reactivity of large molecular systems with numerous technological applications. For example, it has been shown that the shape of the laser pulse that initiates the photoisomerisation of spiropyrans into merocyanines was determining for using them as optically-controlled molecular switches Aminobenzonitrile-like molecules are another example where different fluorescence patterns are observed, depending of the solvent or its substituents. Such properties are crucial in the field of organic materials to understand and design fluorescent markers or photoswitches.

One major challenge in theoretical chemistry concerns the study of photochemical processes of large molecules (several tens of modes), where conical intersections (CI) play a major role by transferring population between electronic states. This requires the calculation of more than one electronic states and the non-adiabatic coupling between them, the development of quantum chemistry models, and the use of modern quantum dynamics simulation methods

Our strategy is summarised as follows

1- Exploring the potential energy surfaces and optimising specific points (e.g., CI, minima, and TS) with quantum chemistry calculations. In a first stage, these are run at the CASSCF level of theory with a polarised extended basis sets, and the solvent effect is described implicitly with the PCM model.

2- Generating the full dimension potential energy surfaces as analytical functions of the nuclear coordinates

3- Solving the time-dependent Schrödinger equation for the nuclei for all the degrees of freedom. This is achieved with the multilayer multiconfiguration time-dependent Hartree method (ML-MCTDH)

Mots-Clés: photochemistry, MCTDH, MLMCTDH, CASSCF, quantum chemistry, quantum dynamic, conical intersection, excited states, potential energy surfaces

*Intervenant

B.35 Theoretical study of Nitrogen Scattering on W(100) Surface

Rémi Petuya *† , Per-Arno Plotz , Cédric Crespos , Pascal Larrégaray *

Institut des Sciences Moléculaires, U. Bordeaux/ CNRS (ISM) – CNRS, Unversité Bordeaux – 351 cours de la libération, 33405 Talence cedex, France

The dynamics of nitrogen scattering from a W(100) surface is investigated by quasi-classical trajectory simulations in order to rationalize the measured scattered angle dsitributions [1]. The evolution of the width of the angular distributions is found non-monotonic with the translation energy of the impinging N2 molecules. After a description of the theoretical model, an original interpretation is prosposed for this rather puzzling behaviour. The shape and position of the angular distributions as well as the final translation energy distribution of the scattered nitrogen molecules are discussed.

Mots-Clés: reaction dynamics, heterogeneous processes, gas, solid interface.

Références

[1] C.T. Rettner et al., J. Chem. Phys 93 (1990) 1442

*Intervenant

†Auteur correspondant: remipetuya@gmail.com

B.36 Ions aux interfaces silice/eau liquide par dynamique moléculaire ab-initio (DFT-MD)

Morgane Pfeiffer-Laplaud * , Marie-Pierre Gaigeot†

Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE - UMR 8587) – CEA, CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne – Bât. Mapertuis 1e étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France

Nous caractérisons les propriétés structurales, d'acidité et de spectroscopie vibrationnelle d'interfaces (0001) α-quartz/eau liquide, contenant des ions et paires d'ions (NaCl, KCl, NaI) par simulations de dynamique moléculaire ab initio au niveau DFT (DFT-MD).
Nos objectifs sont de caractériser la localisation des ions à l'interface ("inner-sphere", "outer-sphere") et les modifications induites par leur présence sur la structure de la surface de l'oxyde (i.e. orientations des silanols de surface), de l'eau interfaciale (1ères couches et à plus longue distance), et comment/pourquoi l'eau interfaciale peut être désordonnée (ou ordonnée) par la présence des ions, et jusqu'où les modifications d'organisation de l'eau peuvent être ressenties.
Une analyse vibrationnelle des signatures de ces interfaces ioniques est proposée et comparée à l'interface sans ions, afin de mettre en évidence les modifications apportées par la présence des ions, et d'interpréter ces signatures en termes de structure interfaciale. Nous calculons également les pKa de sites de surfaces, afin de mettre en évidence les modifications possibles d'acidité/basicité des silanols de surface lorsque l'interface aqueuse contient des ions et paires d'ions.
Toutes ces propriétés ont été utilisées pour rationaliser les données spectroscopiques SFG (Sum Frequency Generation) et mesures de pKa de ces interfaces, connues dans la littérature. Ces dynamiques font suite à nos travaux récents par DFT-MD des interfaces (0001) α-quartz/eau liquide [1, 2] et silice amorphe/eau liquide [3] pour lesquelles les structures interfaciales (eau, solide) ont été caractérisées dans le détail et les signatures spectroscopiques calculées et interprétées.

Mots-Clés: DFT, MD, interfaces, solide, liquide, spectroscopie vibrationnelle, structure

Références

[1] Gaigeot, M.-P., Sprik, M., Sulpizi, M., J. Phys. Condens. Matter, 24, 124106, 2012
[2] Sulpizi, M., Gaigeot, M.-P., Sprik, M., J. Chem. Theory Comput., 8, 1037, 2012
[3] Cimas, A., Tielens, F., Sulpizi, M., Gaigeot, M.-P., J. Phys. Condens. Matter, Fev 2014

*Intervenant
†Auteur correspondant: mgaigeot@univ-evry.fr

B.37 Approches topologiques de la liaison chimique dans un contexte quasi-relativiste à deux composantes

Julien Pilmé *† [1], Mohamed Amaouch * [1], Nicolas Galland * [2], Eric Renault * [2], Gilles Montavon * [3]

[1] Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Barre 12-13 4ième étage - CC 137 4 place Jussieu. 75252 Paris France, France
[2] Laboratoire CEISAM – CNRS : UMR6230, Université de Nantes – France
[3] SUBATECH – CNRS : UMR6457, Université de Nantes, IN2P3, EMN Ecole des Mines de Nantes – France

Une modélisation correcte des systèmes comportant des éléments lourds (Z> 36) nécessite la prise en compte des effets relativistes, mais généralement, seuls les effets scalaires (indépendant du spin de l'électron) sont inclus au travers de pseudopotentiels. Cependant, plusieurs études ont montré qu'il est souvent nécessaire d'inclure le couplage spin-orbite (SO). Contrairement aux calculs relativistes tous-électrons, l'approche spin-orbite DFT implémentée dans le logiciel NWChem[1], fait usage de pseudopotentiels à 2 composantes (2c-DFT) ce qui présente l'avantage de permettre l'optimisation de systèmes de plusieurs dizaines d'atomes tout en prenant en compte explicitement le couplage SO (calculs quasi-relativiste). Dans ce contexte quasi-relativiste, nous présenterons une formulation originale de la fonction de localisation électronique ELF[2] et de sa topologie.[3],[4] Cette approche a été proposée pour permettre une analyse fine des schémas de liaisons de systèmes calculés au niveau 2c-DFT. Une première étude sur une série de molécules tests (At_2, I_2) a montré qu'il est en effet possible d'évaluer directement les effets du couplage spin-orbite sur la structure électronique par les approches topologiques (analyse ELF et théorie Atoms in Molecules). Des résultats concernant l'étude des schémas de liaison du dernier des halogènes, l'Astate (Z=85) dans des composés modèles At-X (X = F, Cl, Br, I et At) seront également présentés. En effet, les études théoriques de ce radioélément sont cruciales pour des futures applications thérapeutiques en médecine nucléaire, l'originalité de ces calculs tenant également au fait que sa chimie reste largement méconnue.

Mots-Clés: calculs 2c, DFT, analyse topologique ELF et AIM, Astate

Références

[1] NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, version 5.1.1; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, Washington, 2008

[2] Becke, A. D., Edgecombe, K. E. J. Chem. Phys. 1990, 92, 5397-5403

[3] B. Silvi, A. Savin Nature 1994, 371, pp. 683

[4] J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, and N. Galland. JCTC, 2012 8 (9), 2985-2990

*Intervenant

†Auteur correspondant: pilme@lct.jussieu.fr

B.38 Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons, le point de vue du moment dipolaire de transition.

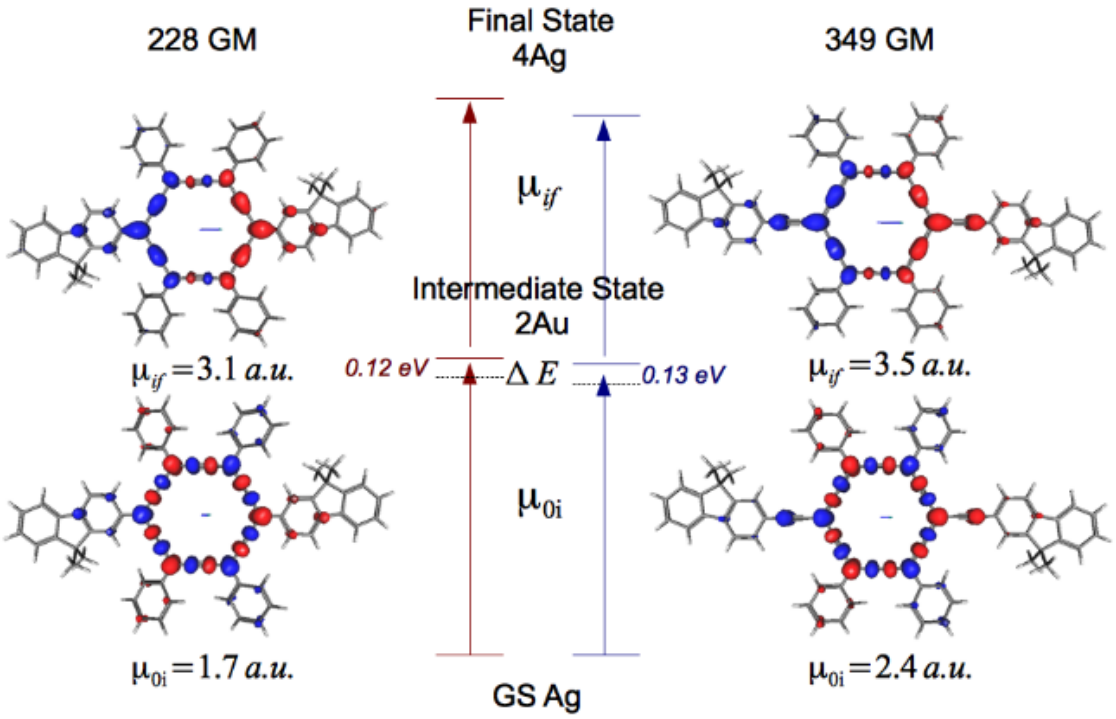
Corentin Poidevin * [1], Christine Lepetit† [1], Nadia Ben Amor [2], Jean-Louis Heully [2], Remi Chauvin [1]

[1] LCC – CNRS : UPR8241 – France
[2] LCPQ – Université Paul Sabatier-Toulouse III - UPS – France

Des dérivés carbo-benzéniques quadripolaires sont étudiés dans l'équipe [1] pour leur efficacité en absorption à deux photons (ADP), une propriété optique non linéaire (ONL) du troisième ordre aux nombreuses applications (limitation optique, imagerie médicale haute résolution, photothérapie dynamique, ...)
Les premiers états excités des carbo-chromophores ont été calculés en TD-DFT pour différents substituants électro-donneurs et électro-attracteurs du noyau carbo-benzénique. Les maxima d'absorption expérimentaux sont bien reproduits dans les spectres UV-Visible calculés, car ils correspondent à des transitions vers des états excités qui font intervenir des simples excitations. Par contre, des calculs CASPT2 effectués sur des modèles carbo-benzène de plus petite taille, montrent que les états excités accessibles en ADP, mettent en jeu des contributions non négligeables de doubles excitations, et sont donc mal décrits en TD-DFT (en particulier calculés trop hauts en énergie).
La méthode SOS (" sum-over-state ") a été utilisée pour calculer les sections efficaces d'ADP, σADP. Les résultats indiquent que les carbo-chromophores s'inscrivent bien dans le cadre du " modèle à trois niveaux ", c'est à dire que la réponse ONL peut être approximée par la contribution de trois états excités seulement: $\sigma \approx (\mu_{0i}^2 * \mu_{if}^2)/\Delta E^2$, où ΔE est la différence entre l'énergie de l'état excité intermédiaire $|Si\rangle$ (permis à un photon) et la moitié de l'énergie de l'état excité final $|Sf\rangle$ (permis à deux photons). Dans le cadre de ce modèle, une visualisation qualitative des moments dipolaires de transition m01 et m12 a été développée à partir de densités de transition tronquées aux principales mono-excitations, en vue d'analyser l'origine des fortes réponses ADP. Elle sera illustrée sur des carbo-benzènes para-disubstitués par des groupements fluorényles, pour lesquels des valeurs de section efficaces importantes ont été mesurées par la méthode z-scan (collaboration : J.-L. Maldonado-Rivera et G. Ramos-Ortiz, CIO, Léon, Mexique).

Mots-Clés: TD, DFT, absorption à deux photons, moment dipolaire de transition, états excités

*Intervenant
†Auteur correspondant: christine.lepetit@lcc-toulouse.fr


228 GM
Final State
4Ag
349 GM
μ_{if}
Intermediate State
2Au
μ_{if} =3.1 *a.u.*
0.12 eV
ΔE
0.13 eV
μ_{if} =3.5 *a.u.*
μ_{0i}
μ_{0i} =1.7 *a.u.*
μ_{0i} =2.4 *a.u.*
GS Ag

B.39 Hyperconjugation

Julien Racine * , Stéphane Humbel *

ctom – Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III – France

Carbocations can appear in transient species, for instance in nucleophilic substitutions, in elimination reactions, and various rearrangements. Hyperconjugation (or conjugation) can then stabilize the cationic character and form a partial π bond. We computed the effect of the electronic delocalization in strained substituents of a -CH^{2+} carbocation part. We found very large hyperconjugation effects, sometimes more than 80 kcal/mol, hence much larger than typical conjugation effects (56 kcal/mol for the allyl cation).

Mots-Clés: Carbocation, hyperconjugation, BLW

*Intervenant

B.40 β-β-Cyclodextrin Interaction with Edaravone: Molecular Modeling Study

Mohamed Rahim * , Leila Nouar [1], Abdelaziz Bouhadiba * [2], Youghorta Belhocine [3], Imene Djilani [4]

[1] Nouar – Algérie
[2] Bouhadiba – Algérie
[3] Belhocine – Algérie
[4] Djilani – Algérie

PM3, DFT, HF, and ONIOM2 calculations were performed on the inclusion complexation of β-cyclodextrin with edaravone (EDA). The results obtained with PM3 clearly indicate that the complexes formed are energetically driven; the B orientation (EDA entering into the cavity of β-CD from its wide side) is found stabler than the A orientation (EDA entering into the cavity of β-CD from its narrow side). The structures show several intermolecular hydrogen bond interactions that were studied on the basis of NBO analysis used to quantify the donor–acceptor interactions between the guest molecules and β-CD.

Mots-Clés: β, CD, Edaravone, PM3, DFT, HF, ONIOM2, NBO, Inclusion complexation

*Intervenant

B.41 Energies d'excitation par théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps

Elisa Rebolini * [1], Julien Toulouse [1], Andrew Teale [2], Trygve Helgaker [3], Andreas Savin [1]

[1] Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France
[2] School of Chemistry, University of Nottingham – Royaume-Uni
[3] Centre for Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Oslo – Norvège

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) en réponse linéaire est aujourd'hui la méthode de référence pour le calcul des énergies d'excitation électroniques. Cependant dans les approximations semi-locales et adiabatiques usuelles, elle ne permet pas de reproduire les excitations multiples ou à transfert de charge. En principe, la dépendance en temps n'est pas nécessaire au calcul des énergies d'excitation et des méthodes alternatives indépendantes du temps sont également développées.
Nous présentons ici une méthode indépendante du temps pour le calcul des énergies d'excitation, où au lieu de partir du système Kohn-Sham sans interaction, on utilise un système en interaction partielle où seule la longue portée de l'interaction est incluse. Dans ce cas, à mesure que l'interaction est incluse, les énergies d'excitation deviennent de meilleures estimations des énergies du système réel et cela même dans des cas de corrélation statique forte comme pour la molécule de dihydrogène lors de sa dissociation. [1]
Ce travail étudie en détail le comportement des énergies d'excitation en l'absence d'approximations autres que celle d'une base orbitalaire finie afin de proposer des conditions exactes et des données de référence pour le développement de méthodes à séparation de portée comme par exemple la méthode TD-MC-srDFT récemment proposée [2].
L'analyse des développements de Taylor de ces énergies au voisinage du système physique nous a également permis de proposer une méthode d'extrapolation [3] améliorant la description des énergies d'excitation à partir d'un point intermédiaire de la connexion.

Mots-Clés: énergies d'excitation, DFT, séparation de portée

Références

[1] Rebolini, E., Toulouse, J., Teale, A. M., Helgaker, T., & Savin, A. (2014). J. Chem. Phys., submitted.
[2] Fromager, E., Knecht, S., & Jensen, H. J. A. (2013). J. Chem. Phys., 138(8), 084101. doi:10.1063/1.4792199
[3] Savin, A. (2011). J. Chem. Phys. , 134(21), 214108. doi:10.1063/1.3592782

*Intervenant

B.42 Etude DFT de la décomposition d'un modèle de lignine catalysée par platine

Romain Réocreux *

Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

La lignine est un des polymères les plus abondants de la biomasse. Sa structure riche en noyaux aromatiques présente un intérêt pour des applications en chimie fine et dans la chimie des carburants. Malgré tout, elle ne peut pas être utilisée comme telle : il faut la dépolymériser de façon sélective en molécules de plus petite masse molaire tout en conservant les cycles aromatiques. Même si beaucoup de catalyseurs ont déjà été testés, les étapes élémentaires de décomposition sont encore mal connues. Pour mieux comprendre les enjeux de réactivité, nous nous sommes intéressés à la décomposition du 2-phénoxyéthanol sur une surface de Pt(111). L'étude de ce modèle du lien bêta-O-4 de la lignine s'insère dans une approche couplant des expériences de science des surfaces (université d'Ottawa) et des calculs DFT (ENS de Lyon). Nous rapportons ici les premiers résultats théoriques concernant l'interaction et la réactivité du 2-phénoxyéthanol sur Pt(111). Pour rendre compte des interactions de dispersion, nous avons utilisé la fonctionnelle non-locale optPBE. Nous avons alors montré que le 2-phénoxyéthanol s'adsorbe avec le groupement phényl parallèle à la surface et qu'il établit une interaction particulière impliquant le groupement hydroxy et la surface. Comme l'énergie d'adsorption est de -2,01 eV par molécule, les réactions de décomposition sont plus faciles que la désorption. C'est ce que l'on peut conclure des recherches de chemins de décomposition (impliquant des recherches d'états de transition) et des expériences de Désorption Programmée en Température réalisées à l'université d'Ottawa.

Mots-Clés: DFT, optPBE, lignine, biomasse, Pt(111), réactivité

*Intervenant

B.43 Ab initio DFT study of Zirconia for fuel cell application: bulk, surfaces and stabilization by aliovalent Y_2O_3.

Chiara Ricca *† , Armelle Ringuedé , Michel Cassir , Carlo Adamo , Frédéric Labat

Institut de Recherche de Chimie Paris – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – France

Zirconia (ZrO_2) is one of the most studied ceramic materials, because of the wide range of its technological applications, including Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). Indeed, yttria (Y_2O_3) stabilized zirconia (YSZ) is the most used electrolyte in high-temperature SOFC. Composite electrolytes, constituted by molten carbonates associated to an oxide like YSZ, have also been recently proposed as promising electrolyte for low-temperature SOFC.
Despite its intrinsic interest, few papers have been devoted to the theoretical study of zirconia, an important step toward the understanding of its peculiar properties. Periodic DFT calculations have been performed on the bulk structures of the three ambient pressure polymorphs of zirconia, the monoclinic, tetragonal and cubic phases. The performance of different Gaussian-type functions basis sets and various exchange-correlation functionals (with particular interest in hybrid functionals) in predicting structural and electronic bulk properties have been analysed in detail, in order to select a reliable protocol, which ensures accuracy of results and low computational cost.
The selected protocol has then been further tested, studying the properties of the most stable clean surfaces for each of the three allotropes (cubic (111), tetragonal (101) and (111), and monoclinic (-111)).
Finally, it has been used to investigate the doping of zirconia with Y_2O_3, where for each pair of Y^{3+} cations that substitutes a pair of Zr^{4+} ions, one oxygen vacancy is created. Therefore, the formation of different types of oxygen vacancies on the most stable surface (cubic (111)) has been first examined. Subsequently, the possible positions for the Y doping atoms with respect to these vacancies have been systematically examined, with particular interest in the stability and geometrical and electronic properties of the considered configurations.
The obtained results showed that the proposed protocol, based on hybrid DFT approach, is been found suitable to accurately describe the basic components of SOFCs.

Mots-Clés: zirconia, DFT, doping, surfaces, hybrid functionals

*Intervenant
†Auteur correspondant: chiara.ricca@chimie-paristech.fr

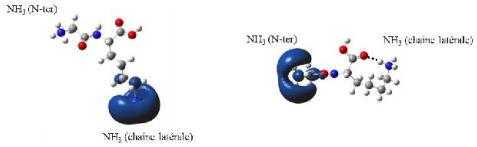
B.44 Structure électronique et environnement local des peptides radicaux cations

Vanessa Riffet * [1], Emilie Cauët [2], Denis Jacquemin [3,4], Gilles Frison [1]

[1] Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 – 91128 Palaiseau Cedex, France
[2] Service de Chimie quantique et Photophysique – Université Libre de Bruxelles, CP160/09, 50 av. F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique
[3] Laboratoire CEISAM – Université de Nantes, CNRS : UMR6230 – 2 rue de la Houssinière BP 92208, 44322 Nantes cedex 3, France
[4] Institut Universitaire de France – Institut universitaire de France – 103 bd Saint-Michel, F-75005 Paris Cedex 05, France

La Dissociation par Capture d'Electron (ECD) est une technique de fragmentation utilisée en spectrométrie de masse et permettant d'obtenir des couvertures précises de séquences à partir de peptides ou protéines multichargés. L'élucidation du mécanisme de l'ECD, au cœur de nombreux travaux de recherches, s'est heurtée précédemment à deux problèmes majeurs[1] : (1) La structure électronique de l'intermédiaire radical cation obtenu après capture d'un électron par l'ion multichargé n'est pas correctement décrite avec les méthodes DFT conventionnelles. En effet, sans correction de l'erreur d'auto-interaction, la délocalisation de la densité de spin, dans l'état fondamental de cet intermédiaire, est fortement surestimée. Ceci influence également la description théorique des états excités du radical cation, voies de passage possible pour expliquer la fragmentation. (2) Le site de capture de l'électron ne dépend pas seulement de la nature du peptide considéré, mais aussi de sa conformation, c'est-à-dire du réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires entourant les sites chargés (voir figure représentant $[GK + 2H]^{+\bullet}$).
Sur cette base, nous avons débuté une étude théorique systématique de la structure électronique de l'état fondamental et des états excités de systèmes modèles en TD-DFT. Ceux-ci possèdent un ou deux groupes ammoniums et ont été sélectionnés de façon à faire varier le nombre de liaisons hydrogène autour de ces sites chargés. Au cours de cette présentation, nous montrerons l'influence de la présence d'une ou plusieurs liaisons H sur la structure électronique de l'état fondamental du radical cation ainsi que sur la nature et les énergies relatives de ses états excités. Ces résultats, obtenus dans tous les cas avec des fonctionnelles corrigées de l'erreur d'auto-interaction, seront analysés à la lumière de valeurs de références CASSCF-MRCI. Enfin, l'étude de la relaxation de la géométrie après réduction permettra de mettre en lumière l'influence des interactions non-covalentes sur les différentes voies de fragmentation.

Mots-Clés: ECD, TD, DFT, CASSCF, MRCI, liaisons hydrogène, peptides radicaux cations, fonctionnelles corrigées à longue portée, densité de spin



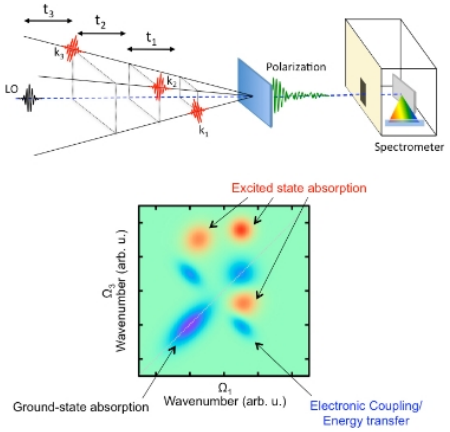
*Intervenant

B.45 Suivi de la dynamique et des changements structurels de protéines par spectroscopie électronique ultra-rapide à deux dimensions

Ivan Rivalta * [1,2], Artur Nenov [2], Shaul Mukamel [3], Marco Garavelli [1,2]

[1] Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46, allée d'Italie 69364 Lyon, France
[2] Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, V. F. Selmi 2, 40126 Bologna, Italy
[3] Department of Chemistry, University of California, Irvine, California 92697-2025, USA

La spectroscopie électronique à deux dimensions (two-dimensional electronic spectroscopy, 2DES), basée sur des pulsations laser ultra-rapides, est une technique de pointe pour le siovi des transitions laser ultra-rapides, est une technique de pointe pour le suivi des transitions électroniques dans des systèmes complexes, avec des résolutions temporelles et spectrales sans précédent. [1 – 4] La 2DES peut être utilisée pour étudier les transferts énergétiques, les changements de conformation et de structures, et la réactivité chimique dans toute une gamme de systèmes pour la chimie physique, les transferts d'énergie ou la biophysique.[2, 5] L'interprétation de spectres électroniques 2D est un défi, et des techniques de modélisation sont nécessaires pour extraire l'information contenue dans la réponse non-linéaire des échantillons. Nous avons développé un outil informatique[6] qui peut être appliqué à la modélisation systématique de spectres 2DES de systèmes contenant plusieurs chromophores. Nous avons utilisé des méthodes multi-configurationnelles et des approches perturbatives pour calculer des façon fiable les propriétés électroniques de tels systèmes, dans un cadre hybride QM/MM, en conjonction avec des techniques de dynamique moléculaire pour évaluer les effets de l'environnement et de la conformation des chromophores sur l'aspect du spectre électronique 2D. Nous montrons une application de cette méthode à l'étude de la dynamique de repliement d'une protéine en solution[7], démontrant que la 2DES peut devenir un nouvel outil de diagnostique, complémentaire aux techniques éprouvées de RMN et de 2DIR.



Références

[1] S. Mukamel Annu. Rev. Phys. Chem. 2000, 51, 691-729.

*Intervenant

[2] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, G. R. Fleming Nature. 2005, 434, 625-628.
[3] M. H. Cho Chem. Rev. 2008, 108, 1331-1418.
[4] B. A. West, A. M. Moran J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2575-2581.
[5] N. S. Ginsberg, Y.-C. Cheng, G. R. Fleming Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1352-1363.
[6] I. Rivalta, A. Nenov, G. Cerullo, S. Mukamel, M. Garavelli Int. J. Quantum Chem. 2014, 114, 85-93.
[7] A. Nenov, I. Rivalta, G. Cerullo, S. Mukamel, M. Garavelli J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 767-771.
[8] I. Rivalta, A. Nenov, O. Weingart, G. Cerullo, M. Garavelli, S. Mukamel The Journal of Physical Chemistry B. 2014.

B.46 On some recent advances in the QM description of molecular solutes using the Polarizable Continuum Model: virial theorem, radiation-solute interaction, effects of high pressure

Cammi Roberto *

Department of Chemistry, University of Parma (UniPr) – Italie

Starting from their introduction in 1973 by J.L. Rivail [1] and collaborators, the Quantum Mechanical continuum solvation models (QM/CSM) has become very useful methods for the description of molecular properties and processes in solution and other condensed phases. One the most popular QM/CSM is the Polarizable Continuum Model, which has been proposed in1981 by Miertus, Scrocco and Tomasi [2], and which since then has been continuously developed under the constant inspiration of Prof. J. Tomasi. [3 – 6]. Further developments of PCM are still in progress to extend its range of applications. In this communication, we will focus on three of these recent developments:
1) The Virial Theorem for molecular solutes
2) The general form of radiation-molecular solute Hamiltonian interaction
3) The effects of high pressure on the vibrational frequencies of molecules
The first two topics regard aspects of the Quantum Mechanics of molecular solutes whose formulation has been elusive until now.
The third topic regards the description of the high pressure effects on vibrational properties. As an example of these effects, we will present the case of the vibrational frequencies of fullerenes C60 and C70.

Mots-Clés: Polarizable Continuum Model

Références

[1] Rinaldi, D., Rivail, J-L, Theor. Chim. Acta 32, 57 (1973)
[2] Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J., Chem. Phys. 55,117 (1981)
[3] Tomasi, J., Persico, M., Chem. Rev., 94, 2027 (1994)
[4] Amovilli, C., Barone, V., Cammi., Cances, E., Cossi, M., Mennucci, B., Pomelli, C.S., Tomasi, J., Adv. Quantum Chem., 32, 227 (1999)
[5] Tomasi, J. Mennucci, B., Cammi, R., Chem. Rev. 105, 2999 (2005)
[6] Tomasi, J., Wire-Comp. Mol. Science, 1, 855 (2011)

*Intervenant

B.47 Comprendre la réactivité unimoléculaire en phase gazeuse de l'uracile protonée en associant des simulations de dynamiques chimiques QM+MM avec des expériences de dissociation induite par collision.

Estefania Rossich Molina * [1], Jean-Yves Salpin [2], Riccardo Spezia [1]

[1] Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE - UMR 8587) – CEA, CNRS : UMR8587, Université d'Evry-Val d'Essonne – Bât. Mapertuis 1e étage bd François Mitterrand 91025 EVRY CEDEX, France
[2] Université d'Evry Val d'Essonne – – – France

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations de dynamique chimique QM+MM de l'uracile protonée entrant en collision avec de l'Argon (Ar). Il a été montré que cette approche permet d'expliquer les différents chemins réactionnels empruntés lors des expériences de dissociation induite par collision (CID), au-delà de ce qui est réalisable à partir de l'analyse des surfaces d'énergie potentielle [1, 2]. Le traitement aux niveaux DFT, PM3 et AM1 suggère des mécanismes de fragmentation. Ces résultats sont en accord avec les expériences CID antérieures [3] et actuelles. En particulier, nous avons constaté que :
1. Comme suggéré par les données expérimentales, le pic le plus abondant est obtenu par un mécanisme de type rétro Diels-Alder.
2. L'état initial de protonation de l'ion joue un rôle essentiel dans la détermination du chemin de fragmentation. Par exemple, l'élimination de NH_3 est uniquement obtenue à partir d'un isomère spécifique, favorisant le transfert de proton au groupement -NH_2 à partir de l'oxygène à proximité.
3. Les simulations fournissent également certains des ions fragments secondaires observés durant les expériences CID.
En résumé, nous allons montrer qu'en couplant expériences CID et simulations de dynamique chimique, nous avons été capables de fournir une image complète de la fragmentation de l'uracile protonée en phase gazeuse.

Mots-Clés: Dinamiques, dissociation induite par collision

Références

[1] Spezia, R.; Salpin, J. Y.; Gaigeot, M. P.; Hase, W. L.; Song, K.: Protonated Urea Collision-Induced Dissociation. Comparison of Experiments and Chemical Dynamics Simulations. Journal of Physical Chemistry A 2009, 113, 13853-13862.
[2] Jeanvoine, Y.; Gaigeot, M.-P.; Hase, W. L.; Song, K.; Spezia, R.: Collision induced dissociation of protonated urea with N-2: Effects of rotational energy on reactivity and energy transfer via chemical dynamics simulations. International Journal of Mass Spectrometry 2011, 308, 289-298.
[3] Nelson, C. C.; McCloskey, J. A.: COLLISION-INDUCED DISSOCIATION OF URACIL AND ITS DERIVATIVES. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 1994, 5, 339-349.

*Intervenant

B.48 A quantum dynamics study of the benzopyran ring opening guided by laser pulses

Mohamad Saab *

Mohamad Saab – Fabien Gatti and Benjamin Lasorne – Dynamique Quantique Moléculaire - Spectroscopie Moléculaire Institut Charles GERHARDT - CNRS 5253 Université Montpellier 2 - Bât.15 - CC 1501 Place Eugène Bataillon 34 095 Montpellier Cedex, France

The ring-opening photoisomerization of benzopyran, which occurs via a photochemical route involving a conical intersection, has been studied with quantum dynamics calculations using the multi-configuration time-dependent Hartree method (MCTDH).
We introduce a mechanistic strategy to control the conversion of benzopyran to merocyanine with laser pulses. We use a six-dimensional model developed in a previous work for the potential energy surfaces (PES) based on an extension of the vibronic-coupling Hamiltonian model (diabatization method by ansatz), which depends on the most active degrees of freedom.
The main objective of these quantum dynamics simulations is to provide a set of strategies that could help experimentalists to control the photoreactivity vs. photostability ratio (selectivity). In this work we present:(i) a pump-dump technique used to control the photostability, (ii) a two-step strategy to enhance the reactivity of the system: first, a pure vibrational excitation in the electronic ground state that prepares the system and, second, an ultraviolet excitation that brings the system to the first adiabatic electronic state; (iii) finally the effect of a non-resonant pulse (Stark effect) on the dynamics.

Mots-Clés: control with laser pulses, potential energy surfaces

*Intervenant

B.49 Etude théorique des propiétés photochimiques du complexe $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$

Juan Sanz Garcia * , Jean-Louis Heully , Martial Boggio-Pasqua† , Isabelle Dixon , Fabienne Alary

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Grace à leur structure électronique particulière, certains complexes de ruthénium à ligand nitrosyle présentent des propriétés photochromiques qui leur confèrent un intérêt grandissant au niveau du stockage optique de l'information. Dans certaines conditions, ces complexes de ruthénium ont aussi la capacité de libérer le ligand NO par photodissociation. Cette propriété présente des applications directes dans le domaine médical.
Le complexe $[RuCl(NO)(py)_4]$, trans-$[RuCl(NO)(py)_4](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ en est un parfait exemple (figure 1). En effet celui-ci peu subir une photo-isomérisation d'enchaînement du ligand nitrosyle, Ru-NO → Ru-ON, qui se traduit par un changement de couleur de l'orange au vert, en passant par le noir.
Lors de travaux précédents, nous avons prouvé l'efficacité de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire des mécanismes de photo-isomérisation dans des complexes de ruthénium à ligands sulfoxydes ou à ligand phosphinidène.
Après la caractérisation de la surface d'énergie potentielle (SEP) fondamentale (singulet), nous avons cherché à caractériser celle de l'état excité de plus basse énergie (triplet) pour avoir une idée globale du mécanisme. La description détaillée de ces SEPs montre qu'un processus adiabatique le long de ces surfaces n'est pas favorable. Nous sommes en train de tester deux hypothèses:
· la première consiste en l'intervention d'un second photon capable de provoquer une seconde transition à partir de l'état triplet de plus basse énergie vers d'autres états triplets de plus hautes énergies,
· la deuxième hypothèse fait intervenir un croisement inter-système entre la surface triplet de plus basse énergie et la SEP fondamentale du complexe dans l'état MS2 (figure 1). Les résultats obtenus montrent que ce mécanisme n'est pas favorable
thermodynamiquement.
Actuellement nous cherchons à estimer l'effet de l'environnement sur la photophysique de ce type de complexe.

Mots-Clés: Photoisomérisation, photochimie, photochromisme, ruthénium, nitrosyle, matériaux

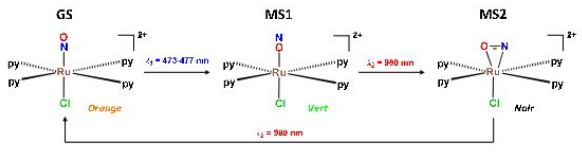


Figure 1: Schéma de la photo-isomérisation d'enchaînement du complexe $[RuCl(NO)py_4]^{2+}$.[2,3]

*Intervenant
†Auteur correspondant: martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr

B.50 DFT Evaluation for Dynamic Non-linear Optical Property of enlarged molecules

Hideo Sekino * [1,2]

[1] Muneaki Kamiya – Japon
[2] Hiroki Ishimaru – Japon

It has been well known that Non-linear Optical (NLO) property of enlarged molecules is overestimated by pure DFT methods. Range separation technique to introduce Hartree Fock exchange potential for long range interaction proved to be efficient in describing the response of the system properly and thus to predict the NLO property correctly. We developed the DFT non-linear response theory with long range interaction corrected and implemented it on modern parallel environments in order to evaluate the NLO property at near resonance region where experimental situation with finite laser frequency takes place for enlarged molecular systems. Overestimation of the NLO property by pure DFT at near resonance region is enormous and makes the usage of the method for prediction of NLO property in real situation unreasonable. On the contrary, long range correction using Hartree Fock exchange potential improves the situation drastically. The method is simple extension of the frequency dependent coupled DFT theory which is basically effective one-body theory and the algorithm towards massively parallel implementation has been experienced in many modern architectures. Thus the method is expected to become a common tool for predicting the NLO property of large molecules and polymers which is the interest of researchers in the domain.

Mots-Clés: NLO, near, resonance, Range Separated DFT

*Intervenant

B.51 Role of Hydration Shell in the Transesterification Reaction Catalyzed by Subtilisin Carlsberg in Hexane

Kakali Sen *† , Dominik Domin , Elise Duboué-Dijon , Aoife Fogarty , Damien Laage

Processus d'Activation Sélective par Transfert d'Energie Uni-électronique ou Radiatif (PASTEUR) – Ecole Normale Supérieure de Paris - ENS Paris, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, CNRS : UMR8640 – 24 Rue Lhomond 75231 PARIS CEDEX 05, France

Recent years have revealed that some enzymes retain their structure and functional activities in solvents other than their natural aqueous environment. This has lead to enhanced applications in the field of biocatalysis, since reactions that were suppressed in water can be explored. Lipases and proteases family of enzymes have been studied extensively in organic solvents. Proteases catalyze hydroxylation reactions in water however, transesterification reactions are observed in non-aqueous medium. Utilizing Subtilisin Carlsberg (SC), a prototypical serine protease enzyme, we study the role of the residual hydration shell in the transesterification reaction catalyzed by SC in organic solvents. Our goal is to elucidate why the enzymatic activity decreases when the hydration level is decreased. We use hexane as the organic solvent and altering the number of waters hydrating the protein we intend to study the effect of decreasing hydration on the catalytic activity in the first step of transesterification mechanism. This first step involves a concerted proton transfer from serine to histidine within the catalytic triad and a nucleophilic attack of the deprotonated serine to the ester group of the substrate, N-acetylphenylethyl ester, to form a tetrahedral intermediate. We employ a two valence bond (VB) state approach where the two VB states are the pre-reacting complex and tetrahedral intermediate, respectively. Utilizing the instantaneous energy gap between two VB states as the collective reaction coordinate and a mapping potential to drive the reaction, the free energy profile of the reaction is calculated. We study both equilibrium and dynamic effects on the catalytic rate constant. We disentangle the effects on the rate constant respectively coming from an equilibrium change in the free energy barrier height, for example due to different electrostatic stabilizations of the polar transition state by water, and from dynamical effects, due to the changing recrossing factors at different hydration levels.

Mots-Clés: Catalysis, EVB, molecular dynamics, organic solvents

*Intervenant

†Auteur correspondant: kakali.sen@ens.fr

B.52 Study of the effects of organoclays in the blending of Polyethylene/Polystyrene

Aicha Serier *

M'hamed Bougara university (umbb) – rue de l'indépendance, Boumerdes 35000, Algérie

There is increasing interest in lending polymers as the major tool for designing and improving polymeric materials. However, the immiscible blends often have poor mechanical properties compared to their components. The mechanical properties of the immiscible blends, with poor interfacial adhesion and high interfacial tension between the dispersion and continuous phases, can be improved with the addition of the compatibilizer agent. Polyethylene is the fast-growing commodity polymer widely used in various fields because of its excellent performance-processability-price relations. Polystyrene is a commodity plastic with many good properties, low cost and formulating versatility. A major problem in blending PE and PS is their immiscibility in which the poor interfacial adhesion and high interfacial tension were existed. The interfacial adhesion between the phases strongly influenced the final properties of the materials. The focus of our study were in one hand on the investigation of the compatibilizing effect of maleic anhydride (MA) grafted with styrene-butadiene-styrene (SBS-g-MA), as a component, to improve the interfacial adhesion between the PE/PS phases and stabilize polyethylene against thermal oxidation and in the other hand on the investigation of thermoplastic nanocomposites based on blends of PE/PS and modified by nanoparticles. The morphology was examined by scanning electron microscopy; wide angle X-ray diffraction and the thermal properties were characterized by thermogravimetric analysis. The mechanical and rheological properties were also evaluated.

Mots-Clés: Compatibilization, HDPE / PS, nanocomposite nanoclay / polymer, polymer blend.

*Intervenant

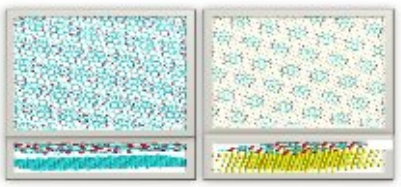
B.53 Etude théorique de l'auto-assemblage de molécules fonctionnelles sur les surfaces d'or Au(111) et de graphène

Mahamadou Seydou *†

Laboratoire interface, traitement, organisation et dynamique des systèmes (ITODYS) – Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, – 18, rue Jean Antoine de Baïf, France

Ce papier présente les résultats de l'étude menée sur l'auto-assemblage de mélamine et de naphtalene tetracarboxilic diimide (NTCDI) sur la face (111) de l'or et le graphène. Cette étude a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la prise en compte de la dispersion selon la méthode semi-empirique développée par Grimme [1].
Les résultats montrent que l'adsorption de molécules isolées est endothermique sur l'or alors qu'elle est exothermique sur le graphène. En revanche les réseaux bidimensionnels s'adsorbent favorablement sur les deux surfaces [2 – 3].L'interaction entre les systèmes moléculaires et les surfaces est essentiellement dipolaire ou π-π. La contribution de la dispersion est très importante et compte pour 30 à 60% des énergies d'adsorption selon les systèmes moléculaires.
Pour valider, nos résultats théoriques, ils sont confrontés directement à l'expérience pour interpréter les images STM expérimentales réalisées sur les mêmes systèmes.

Mots-Clés: graphene, graphite, auto, assemblage, réseau supramoléculaire, DFT, dispersion



Références

[1] Grimme, S. Journal of Computational Chemistry 2006, 27, 1787.
[2] Seydou, M. ; Teyssandier, J. ; Battaglini, N. ; Kenfac G. T. ; Lang, P. ; Mayrel, F. ; Tielens, F. ; Diawara, B. ; RSC Adv., 2014; DOI: 10.1039/C4RA02717E.
[3] Mura, M.; Martsinovich, N.; Kantorovich, L. Nanotechnology 2008, 19, 465704.

*Intervenant
†Auteur correspondant: mahamadou.seydou@univ-paris-diderot.fr

B.54 Description théorique d'agrégats moléculaires dans une matrice de gaz rare : développement et applications d'un modèle SCC-DFTB/FF

Aude Simon * , Christophe Iftner , Mathias Rapacioli , Kseniia Korchagina , Fernand Spiegelman

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Ces études théoriques sont effectuées dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe de J. Mascetti (ANR PARCS "Polycyclic Aromatic hydrocarbon Reactivity in Cryogenic Solids" 13-BS08-0005-02) qui effectue des expériences de photoréactivité de molécules d'hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH) avec des molécules et agrégats d'intérêt astrophysique et atmosphérique (Fe, NH3, H2O...) en environnement cryogénique (matrice de gaz rare ou glace d'eau). Nous nous attachons à comprendre l'influence de l'environnement sur les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et spectroscopiques de tels systèmes.
Afin de décrire les interactions agrégat moléculaire/gaz rare, nous avons développé un modèle QM/FF où la partie QM est traitée en SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density Functional based Tight Binding), méthode dont nous avons l'expertise et qui permet un traitement rapide de la structure électronique (plus rapide que les approches DFT traditionnelles). Dans un premier temps, nous présentons ce modèle, ainsi que sa validation sur les structures et l'énergétique de systèmes (C6H6)+/0Arn (Iftner et al. JCP 2014). Dans un deuxième temps, nous présenterons nos travaux de recherche en cours qui portent sur les descriptions statique et dynamique d'agrégats d'eau dans une matrice d'argon. Nous déterminons les structures et la stabilisation par la matrice, puis nous effectuons des simulations de dynamique moléculaire (DM) en vol, la structure électronique étant décrite au niveau SCC-DFTB/FF. Nous en extrayons les spectres infrarouges (IR) à température finie. Dans le cas d'une seule molécule d'eau, nos simulations de DM montrent une rotation libre, et l'analyse des spectres IR montre que la matrice induit un décalage vers le rouge des bandes d'élongation de l'eau, en accord avec les résultats expérimentaux). Les résultats pour les agrégats d'eau ($n < 7$) sont également satisfaisants.
L'une des perspectives de ce travail est d'inclure les effets nucléaires quantiques, non négligeables a priori en raison de la présence de H, par l'approche Path Integral Molecular Dynamics.

Mots-Clés: approche mixte, SCC DFTB, champ de force, PAH, agrégats d'eau, gaz rare

*Intervenant

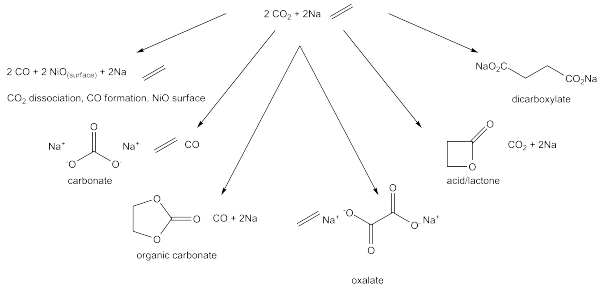
B.55 Modélisation de la valorisation de CO_2 par l'électrocatalyse hétérogène

Stephan Steinmann * , Carine Michel , Renate Schwiedernoch , Marc Pera-Titus , Floryan Decampo , Philippe Sautet

Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre et la diminution des ressources fossiles incitent au développement de procédés chimiques durables. Conceptuellement, la valorisation du CO_2, c'est-à-dire la conversion du CO_2 en produits chimiques, est très attractive puisque cela pourrait permettre de réequilibrer le cycle de carbone. Une solution élégante pour activer le CO_2 c'est l'électrocatalyse : l'électron est le réducteur le plus " propre ", dont l'énergie peut être choisie près de l'optimum thermodynamique. En pratique, il faut identifier un catalyseur pour minimiser la surtension. La modélisation du mécanisme réactionnel est la première étape vers le design rationnel de catalyseurs. Malgré le progrès récent en modélisation de réactions électrocatalytiques, la détermination du mécanisme et la rationalisation des sélectivités posent toujours de maints problèmes. Dans cette contribution, nous allons présenter des résultats prototypiques pour le couplage de CO_2 avec des alcènes en appliquant trois modèles pour tenir en compte de l'environnement électrochimique. L'électrode computationnelle (à hydrogène) de Norskov [1] est l'approche le plus simple. Dans la méthode de Filhol-Neurock[2] l'électrode est chargée explicitement et la céllule périodique neutralisée par une charge de fond uniforme. Le modèle ESM d'Otani[3] propose un traitement à priori plus réaliste : la charge de neutralisation est indroduit à la surface d'une l'électrode auxiliaire implicite. Les approximations et les limitations de ces modèles vont être illustrées à l'exemple d'un réseau réactionnel complexe.

Mots-Clés: éléctrochimie, modélisation, catalyse hétérogène, valorisation de CO2



Références

[1] J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 17886.

[2] M. Mamatkulov, J. S. Filhol, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 7675.

[3] M. Otani, O. Sugino, Phys. Rev. B 2006, 73, 115407.

*Intervenant

B.56 Necessity of RVB States in Solid State Quantum Chemistry. Lesson of CuNCN

Andrei Tchougréeff * [1,2,3]

[1] Moscow State University – Russie
[2] Moscow Center for Continuous Mathematical Education – Russie
[3] Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen – Allemagne

Solid state quantum chemical software is absolutely dominated by the Hartree-Fock approximation as applied to describing electrons. This way of thinking seems to be alternativeless. CuNCN, however, is a very special material which may be looked upon as nitrogen-based analog of copper oxide. Although CuNCN is quite similar to the other members of the transition-metal carbodiimide family in terms of stoichiometry and crystal structure, it strikingly differs from them with respect to magnetic behavior. While all others manifest more or less standard antiferromagnetic ground states, the nonmetallic CuNCN exhibits no magnetic scattering of polarized neutrons at either temperature down to several Kelvin. At intermediate temperatures (between 80 and 350 K) CuNCN shows temperature-independent paramagnetism, which changes to a fair Arrhenius decay of the susceptibility below 80 K either without any sign of magnetic ordering as found from various spectroscopic techniques (ESR, NMR, muSR). We argue that the above features may be related to the formation of resonating valence bond (RVB) phases of unpaired electrons residing on Cu^{2+} ions similar to those which received a considerable attention some time ago as tentative ground states of the high-Tc superconducting cuprates. The Arrhenius decay is attributed to the transition from a medium-temperature non-gapped 1D-RVB state to the low-temperature 2D-RVB gapped state. We have suggested tentative structural manifestations of the 1D- to 2D-RVB transitions confirmed by a recent synchrotron [7] and neutron difraction [8] study.
The RVB states cannot be reproduced by any available solid state quantum chemistry software since any possibility of such a ground state is not programmed. The situation is in a way scandalous in a view of importance of the RVB states for the high-Tc behavior, but also due to its possible wider occurrence in practice proven by our CuNCN experience, which remains elusive due to restrictions of the software.

Mots-Clés: RVB states, CuNCN, Quantum Chemical Implications

*Intervenant

B.57 Développement d'outils pour la spectroscopie infrarouge par dynamique moléculaire polarisable

Florian Thaunay * , Gilles Ohanessian , Carine Clavaguera

Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 – France

Des spectres infrarouge de biomolécules ont été obtenus par des simulations de dynamique moléculaire à température finie, en utilisant le champ de forces polarisable AMOEBA [1, 2]. Grâce à un traitement de haut niveau des interactions électrostatiques et à la prise en compte explicite des effets de polarisation, le champ de forces offre une sensibilité importante aux effets d'environnement, comme les liaisons hydrogène ou les molécules d'eau. Cette approche permet de reproduire une grande variété de modes, tels que les élongations N-H ou O-H, ou encore les bandes amides I et II des peptides.
Nous présentons ici plusieurs exemples, comme le N-methylacétamide, des ions solvatés ou des peptides. Dans chaque cas, les spectres calculés sont comparés aux spectres expérimentaux. Dans le but d'améliorer la représentation des déplacements de bandes observés en phase condensée, une optimisation de certains paramètres du potentiel a été réalisée.
Des outils ont été développés pour permettre l'identification et la visualisation des principaux modes de vibration. Ils reposent sur le couplage entre deux méthodes implémentées dans la suite Tinker. Les spectres réalisés via la méthode DACF (dipole autocorrelation function) fournissent les fréquences des modes d'intérêt. La méthode DMD (Driven molecular dynamics) [3] permet ensuite d'effectuer de courtes simulations en incorporant une force additionnelle, sinusoïdale de pulsation choisie, avec pour finalité de faire résonner un mode précis. On obtient, entre autres, un suivi de l'énergie absorbée par chaque coordonnée interne, et les modes résonnants sous la forme de déplacements cartésiens.

Mots-Clés: dynamique moléculaire – spectroscopie infrarouge – modes normaux – champ de forces polarisable

Références

[1]. P. Ren and J. W. Ponder, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 5933
[2]. J. W. Ponder and al., J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 2549
[3]. J. M. Bowman, X. Zhang and A. Brown, J. Phys. Chem., 2003, 119, 646

*Intervenant

B.58 Etude structurale et énergétique du comportement des lésions intrabrins et d'insertion de photosensibilisateur dans l'ADN par simulations NAMD

Gilles Touchagues * [1], Elise Dumont† [1], François Dehez [2]

[1] Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France
[2] Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) – UMR 7565 – Université de Lorraine, B.P. 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Nous présentons les résultats de simulations de dynamiques moléculaires de dodécamères d'ADN lésés avec solvant explicite et employant le champ de force ff99bsc0 pour comprendre les différents mécanismes affectant l'ADN et induisant des mutations génétiques. L'objectif est, en l'absence de données RMN ou DRX, d'évaluer ces effets en construisant in silico des structures représentatives. Des décompositions d'énergies ADF et des analyses NCI permettent de relever les nouvelles interactions non covalentes prenant place pour stabiliser le duplexe, confortant ainsi nos prédictions structurales. Notre procédure inclut la pose de certaines restreintes structurales sous NAMD pour évaluer des énergies libres d'interaction et de déstabilisation.

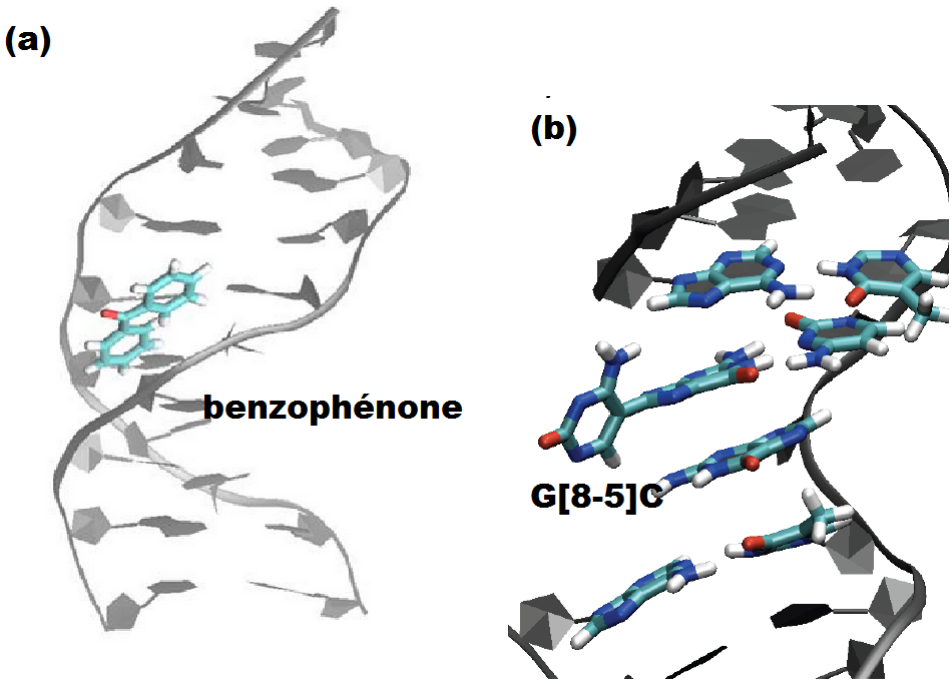
Nous nous intéressons plus particulièrement à deux situations d'endommagement modifiant les liaisons Watson-Crick reliant les paires de nucléobases et plus globalement l'hélicité de l'ADN: (a) l'insertion dans le petit sillon de la benzophénone qui est un photosensibilisateur, (b) la lésion intrabrin G[8-5]C résultant d'un processus oxydatif.
Avec un cycle thermodynamique précis nous viserons à caractériser une énergie de déstabilisation $\Delta\Delta G$. Le cas (a) servira à comparer l'insertion de la benzophénone dans le petit sillon de celle entre deux nucléobases [1]. Dans un but de validation méthodologique de la méthode d'énergie libre employée, la valeur trouvée dans le cas (b) de la liaison tandem G[8-5]C sera comparée avec la valeur expérimentale de 4,0 Kcal/mol [2].
La méthode employée consiste à poser des restreintes structurales correspondant à un comportement que nous souhaitons simuler et observer. Le coût énergétique de ces restreintes est estimé avec des simulations disparition/apparition de celles-ci ainsi que celui de la solvatation pour évaluer le coût énergétique d'une telle modification de l'ADN en regard avec un brin non lésé.

Mots-Clés: Watson, Crick, NAMD, lésion intrabrin, énergie libre, restreintes, nucléobases, hélicité, ff99bsc0, MD, ADN

Références

[1] E. Dumont, A. Monari. J. Phys. Chem. Lett4:4119-4124, 2013.
[2] Y.Wang, Y.Wang. Chem. Res. Toxicol., 19(6):837-843, 2006.

*Intervenant
†Auteur correspondant: elise.dumont@ens-lyon.fr


(a)
benzophénone
(b)
G[8-5]C

B.59 Développement de méthodes hybrides combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des approches de type fonction d'onde

Julien Toulouse *

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Je présenterai une revue des développements récents de méthodes hybrides en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
(1) Les méthodes "doubles hybrides" combinant la DFT avec la théorie de perturbation Møller-Plesset au deuxième ordre [1 – 3], et les méthodes "hybrides multiconfigurationnelles" [4] combinant la DFT avec l'approche du champ multiconfigurationnel autocohérent. Ces méthodes améliorent la prédiction de propriétés thermochimiques comme des chaleurs de réaction.
(2) Les méthodes "hybrides à séparation de portée" combinant la DFT avec une théorie de perturbation de longue portée de type "approximation des phases aléatoires" [5 – 7]. Ces méthodes améliorent la description des interactions de van der Waals.
(3) Les méthodes "hybrides à séparation de portée dépendant du temps" combinant la DFT dépendant du temps avec les approches basées sur les fonctions de Green [8 – 10]. Ces méthodes améliorent la description des énergies d'excitation de Rydberg, à transfert de charge, ou à caractère multiple.

Mots-Clés: méthodologie, théorie de la fonctionnelle de la densité, thermochimie, van der Waals, états excités

Références

[1] K. Sharkas, J. Toulouse, A. Savin, J. Chem. Phys. 134, 064113 (2011)
[2] J. Toulouse, K. Sharkas, E. Brémond, C. Adamo, J. Chem. Phys. 135, 101102 (2011)
[3] S. Souvi, K. Sharkas, J. Toulouse, J. Chem. Phys. 140, 084107 (2014)
[4] K. Sharkas, A. Savin, H.-J. Jensen, J. Toulouse, J. Chem. Phys. 044104 (2012)
[5] J. Toulouse, I. Gerber, G. Jansen, A. Savin, J. Ángyán, Phys. Rev. Lett. 102, 096404 (2009)
[6] J. Toulouse, W. Zhu, J. Ángyán, A. Savin, Phys. Rev. A 82, 032502 (2010)
[7] J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, J. Ángyán, J. Chem. Phys. 135, 084119 (2011)
[8] E. Rebolini, A. Savin, J. Toulouse, Mol. Phys. 111, 1219 (2013)
[9] E. Rebolini, J. Toulouse, A. Savin, in "Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry", CRC-Press, 367 (2013)
[10] J. Toulouse, E. Rebolini, T. Gould, J. Dobson, P. Seal, J. Ángyán, J. Chem. Phys. 138, 194106 (2013)

*Intervenant

B.60 From nitriles to amines in the interstellar medium: hydrogenation addition versus hydrogen abstraction

Vincent Utard * , Yves Ellinger†

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Amines and imines are important for prebiotic chemistry as amino acids and their derivatives form a large part of the basic blocks of the living organisms. Yet, only one amine ($CH_3N{=}H_2$) and two imines ($CH_2{=}NH$ and $CH_3CH{=}NH$) have been observed in the interstellar medium (ISM). Numerous questions remain unsettled in the interstellar nitrogen chemistry contrary to the interstellar oxygen chemistry that is well documented. The hydrogenation of carbon monoxide into methanol has been studied experimentally and all stable intermediates, together with some transient species, have been observed in the ISM and/or in the laboratory. Theoretical approaches have also been reported recently.
By analogy with the formation of methanol, the formation of methylamine is proposed to follow an hydrogenation mechanism starting from $HC{\equiv}N$ (isoelectronic of CO) through $CH_2{=}NH$ (isoelectronic of H_2CO). In this line, $CH_3C{\equiv}N$ and $CH_3N{\equiv}C$ identified in the ISM could be the potential fathers of primary $CH_3CH_2NH_2$ and secondary CH_3NHCH_3 amines, respectively.
However, when embedded in the grains ice mantles, these amines are at the same time subject to hydrogen abstractions by the OH radicals generated by irradiation of the ice, with formation of H_2O at each step of the dehydrogenation process. Globally, one has a two-way network:
$CH_3C{\equiv}N \rightleftharpoons CH_3CH{=}NH \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_2$ and $CH_3N{\equiv}C \rightleftharpoons CH_3N{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3NHCH_3$
A large survey of the reaction possibilities was first performed at the MP2/aug-cc-pVTZ level of theory. Then the energetics of the significant reaction schemes (reaction enthalpies and activation barriers) were refined at higher levels (CCSD and CCSD(T)). Reactions in the gas phase and embedded in the ice were considered. In the end, it is shown that these nitrogen compounds can hardly survive in the ISM. It is rather disappointing for prebiotic chemistry but consistent with the observation of only one such species with low abundance.

Mots-Clés: astrochemistry, interstellar medium, nitrogen compounds

*Intervenant
†Auteur correspondant: ellinger@lct.jussieu.fr

B.61 Dynamique des transferts de proton dans les protéines.

Jeremy Verdiere *

Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

On cherche à déterminer la probabilité d'un transfert de proton dans les liaisons hydrogène de type R-OH RO^- en fonction de l'environnement. On a étudié le processus dans la protéine fluorescente PADRON.
On trouve que le transfert est défavorisé (augmentation de la barrière) dans le cas ou RO^- est impliqué dans une liaison hydrogène avec une molécule d'eau. Au contraire, le transfert est favorisé par une liaison hydrogène de R-OH avec une molécule d'eau.
On se propose par la suite de quantifier la probabilité d'observer le transfert en fonction des positions relatives de R-OH, RO^- et des molécules d'eau concernées.

Mots-Clés: transfert de proton, liaison hydrogène, dynamique moléculaire

*Intervenant

B.62 Modeling of the ^{14}C behavior in the zirconium and monoclinic zirconia of the used fuel claddings

Yu Xu *† [1,2], Jérôme Roques‡ [1], Christophe Domain§ [2], Eric Simoni [1]

[1] IPNO – CNRS : UMR8608 – France
[2] MMC – EDF Recherche et Développement – France

The fuel claddings of pressurized water nuclear reactors (PWR) are made of zirconium alloy (mainly composed of 98% of Zr). In water, their oxidation reaction leads to the formation of an external zirconia layer (ZrO_2). Both Zr and ZrO_2 contain many activation products including 14C. The objective of this study is to identify and to characterize the possible carbon retention performances of Zr and monoclinic ZrO_2.
This work was done by the way of a multi-scale approach. In the first step, Density Functional Theory (DFT), based on static simulations with the VASP code, was performed for C in zirconium bulk. It was found that a carbon atom always prefers to be in an interstitial position whether or not there is any vacancy. Two possible interstitial sites were pointed out. Second, the study of the carbon diffusion by interstitial mechanism with Kinetic Monte Carlo approach was performed. It was obtained that at the actual storage temperature, C is difficult to diffuse in Zr bulk so to exit from it.
The same work was also performed for C in monoclinic zirconia. It was found that when there was an atomic vacancy (O or Zr), the inserted carbon always preferred to go to the vacancy site than to be in an interstitial one. In the perfect ZrO_2 bulk eight interstitial sites were identified. The preliminary result of carbon diffusion coefficient in the monoclinic zirconia showed that at the storage temperature, it was also very difficult for C to diffuse.
This work joins within the framework of several follow-up studies realized in collaborations with EDF, AREVA, and the NEEDS program.

Mots-Clés: DFT, diffusion, carbon, zirconium, KMC

*Intervenant
†Auteur correspondant: xu@ipno.in2p3.fr
‡Auteur correspondant: roques@ipno.in2p3.fr
§Auteur correspondant:

B.63 On the physical role of exchange in intramolecular halogen-halogen interactions

Meziane Yahia-Ouahmed * , Laurent Joubert , Vincent Tognetti†

Chimie Organique et Bioorganique : Reactivité et Analyse (COBRA) – CNRS : UMR6014, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] - Rouen, Université de Rouen – Rue Tesniere - 76821 - Mont Saint Aignan, France

Les liaisons halogène sont des liaisons dites 'faibles' dont l'importance ne fait plus aucun doute compte-tenu du rôle considérable qu'elles jouent dans les systèmes biologiques (interactions protéine-ligands, repliement des protéines...), les polymères, l'ingénierie des cristaux etc... Dans ce travail, nous avons étudié des interactions halogène-halogène intramoléculaires pour une série d'alcanes halogénés CX_3-CX'_3 (X, X' = F, Cl, Br), ceci par le biais d'une analyse topologique QTAIM [1] de la densité électronique obtenue par DFT. Nous avons constaté l'apparition de points critiques de liaisons (BCP) entre les halogènes X et X' seulement pour les composés ne comportant pas d'atome de fluor. Nous avons rationalisé cette observation en explorant la nature des interactions concernées, notamment grâce à la décomposition énergétique IQA de Pendás [2]. La compétition entre les canaux d'échange primaires et secondaires est à l'origine de la présence/absence de BCP entre les halogènes, confirmant ainsi des résultats précédemment obtenus [3]. En outre, nous avons testé l'influence du protocole de calcul sur les résultats obtenus : prise en compte de la dispersion, effet du choix de la base etc... Nous avons également comparé la topologie de la densité électronique à celle du champ du viriel. Enfin, nous avons comparé les énergies atomiques obtenues avec différentes décompositions énergétiques : IQA et viriel.

Mots-Clés: liaison halogène, QTAIM, IQA

Références

[1] Bader, R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 1990

[2]. Blanco, M. A.; Martín Pendás, A.; Francisco, E., Interacting Quantum Atoms. J. Chem. Theory Comput . 2005, 1 (6), 1096-1109.

[3]. (a) Syzgantseva, O. A.; Tognetti, V.; Joubert, L.,. J. Phys.Chem. A 2013, 117 (36), 8969-8980; (b) Tognetti, V.; Joubert, L.,. J. Chem.Phys. 2013, 138 (2),

*Intervenant

†Auteur correspondant: vincent.tognetti@univ-rouen.fr

B.64 Frequency dependent molecular polarizability at near-resonance region using multi-resolution multi-wavelet basis set

Yukina Yokoi *† [1], Tetsuya Kato , Hideo Sekino [1], Robert J. Harrison [2,3], Alvaro Vazquez-Mayagoitia [4]

[1] Toyohashi Universiy of Technology – Aichi 441-8580, Japon
[2] Institute for Advanced Computational Science, Stony Brook University – Stony Brook, New York 11794, États-Unis
[3] Computational Science Center, Brookhaven National Laboratory – Upton, New York 11973-5000, États-Unis
[4] Argonne Leadership Computing Facility, Argonne National Laboratory – Illinois 60439, États-Unis

We evaluate frequency dependent (dynamic) molecular polarizability at near-resonance region using multiresolution multiwavelet(MRMW) basis set.
Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) method have been widely used as an efficient method with a representation of the wave function in general. It has also been used in polarizability calculation. In many cases, Gaussian basis sets have been used.
This method can compute physical property efficiently using less number of basis functions. But if the basis sets is enlarged in order to perform high-precision calculations, computational cost increases exponentially. Because Gaussian basis is designed intuitively, the precision of the calculation cannot be controlled by simply expanding the size of the base functions. Therefore, it is difficult to generate the appropriate space using the Gaussian basis, for molecules that require large freedom of the quantum particle. In order to overcome the problem, we use MRMW basis sets.
MRMW base provides the property computed on the space that approximates the complete space with arbitrary precision, and therefore, the accuracy is ensured automatically, (it can provide a representation space efficiently). We developed a program to calculate the dynamic molecular polarizability with the MRMW basis sets, and the results are compared with the values of polarizability using Gaussian basis sets.

Mots-Clés: MRMW, polarizability, basis set

*Intervenant
†Auteur correspondant: yokoi@csc.cs.tut.ac.jp

B.65 Ruthenium (II) complexes with new large-surface ligands based on electron-accepting expanded pyridiniums: insights from Density Functional Theory

Samira Zeroual *

LECIME, Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, UMR 7575 CNRS, 2 Laboratoire de chimie de matériaux et des vivants : Activité, Réactivité, Université de Batna 05000, Algerie – 1-Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – Chimie Paris Tech, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05, France. 2- Université de Batna 05000, Algerie., Algérie

With the aim of designing new inorganic photosensitizers for photovoltaic applications, the structural and electronic properties of two Ru(II) complexes containing terpyridine-based ligands derived from expanded pyridinium - both branched-polyphenyl-and fused-polycyclic - were investigated by the means of Density Functional Theory (DFT) and Time-dependent DFT(TDDFT). In particular, the structure and electronic absorption of the fused architectures - including the isolated ligand and its complex - were compared to those of their respective branched precursors with the aim to account for the their enhhanced electronic features in the visible spectral region. The theoretical insights gained from the "large-surface" ligand and its associated complex open the route for a joint experimental and theoritical design of new inorganic photosensitizers based on fused expanded pyridiniums.

Mots-Clés: inorganic photosensitizers, photovoltaic applications, Ru(II) complexes, terpyridine, based ligands, Time, dependent DFT(TDDFT).

*Intervenant

B.66 Donor-acceptor organic materials with low band-gap for photovoltaic applications: a theoretical investigation

Hsaine Zgou * [1], Soumia Boussaidi [2], Ali Zahlou [3], Mohamed Bouachrine [4], Hassan Chaib [1]

[1] Polydisciplinary Faculty of Ouarzazate (FPO) – BP 638, 45000 Ouarzazate, Maroc
[2] Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanomatériaux pour Energies Renouvelables (LPMC-NanoER) – Faculty of Sciences, B.P 8106, 80090 Agadir, Maroc, Maroc
[3] Faculty of Sciences, Meknes (FSM) – B.P. 3103, Toulal, 50000 Meknes, Maroc, Maroc
[4] High School of Technology (ESTM) – High School of Technology, B.P. 3103, Toulal, 50000 Meknes, Maroc, Maroc

In this paper, we report theoretical investigations on the structural, optoelectronic and photovoltaic properties of some conjugated oligomers containing thiophene and thiophene rings and acceptor moieties (e.g. 2,1,3-benzothiadiazole). This study is achieved by using the quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) at B3LYP functional with 6-31G(d) basis set for all atoms. The calculations were performed by Gaussian 09 program supporting by Gauss View 5.0. The results reveal that the geometrical parameters (dihedral angles, bond lengths) of all molecules possess nearly planar conformations.
Moreover, the optoelectronic properties (HOMO, LUMO, Egap...) were determined from the fully optimized structures obtained by B3LYP/6-31G(d). The absorption properties (λ_{max}, Etr, OS) of these molecules are calculated using TD-B3LYP/6-31G(d) method.
The studied molecules (Mol i with i = 1-6) have the low band-gaps with appropriate energy levels of HOMO and LUMO which are desired in the photovoltaic applications, especially the Mol 6 molecule, leading us to suggest this candidate as active layer in organic solar cells.

Mots-Clés: Conjugated oligomers, thiophene, phenylene, optoelectronic properties, DFT, TD.

*Intervenant

B.67 Calculation of Raman Optical Activity spectra of monosaccharides: how to handle hydration effects?

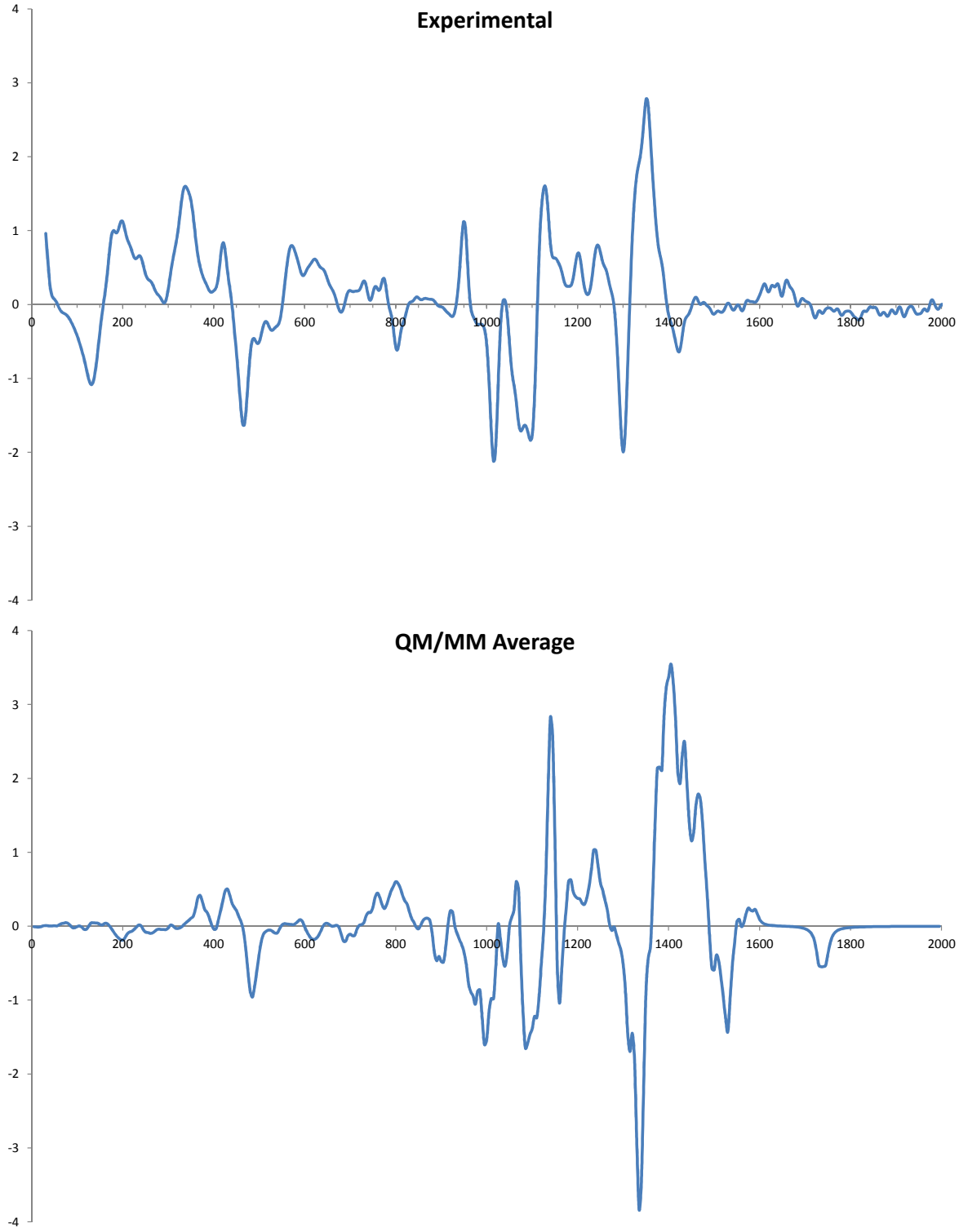
François Zielinski *† [1], Shaun Mutter [1], Paul Popelier [1], Ewan Blanch [1], Jim Cheeseman [2]

[1] The University of Manchester [Manchester] – Oxford Rd, Manchester M13 9PL, Royaume-Uni
[2] Gaussian Inc. – États-Unis

Despite their involvement in a wide range of biological processes, understanding of carbohydrates' key structure-function relationships, responsible for their activity, is still extremely limited. Indeed, mainstay structural analysis techniques (X-Ray, NMR) are usually not applicable to complex carbohydrates. However, Raman spectroscopy provides the required sensitivity to extensively characterize their molecular structure and interactions.
We report calculations of the Raman and Raman optical activity (ROA) spectra for the two monomeric building blocks glucuronic acid (GlcA) and N-acetyl-glucosamine (GlcNAc) utilizing density functional theory combined with molecular dynamics (MD) simulations to provide an explicit hydration environment. We achieve a significant improvement in accuracy over the more commonly used gas phase and polarizable continuum model (PCM) approaches, resulting in an excellent level of agreement with the experimental spectrum.
Modeling the ROA spectra of carbohydrates has until now proven a notoriously difficult challenge due to their sensitivity to the effects of hydration on the molecular vibrations involving each of the chiral centers. The details of the ROA spectrum of methyl-β-D-glucose are found to be highly sensitive to solvation effects, and these are correctly predicted including those originating from the highly sensitive low frequency vibrational modes. This work shows that a thorough consideration of the role of water is pivotal for understanding the vibrational structure of carbohydrates and presents a new and powerful tool for characterizing carbohydrate structure and conformational dynamics in solution.
The outcome of this work opens on further investigations, as the identification of spectra-structure relationships for key carbohydrate subunits, and the development of MD force-fields for the accurate MD simulation of carbohydrates in solution.

Mots-Clés: Carbohydrate, Raman spectroscopy, ROA, QM/MM, DFT, hydration effect, explicit solvation, MD

*Intervenant
†Auteur correspondant:


Experimental
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
QM/MM Average
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000

B.68 Etude DFT des spectres vibrationnels des complexes d'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans la zéolithe H-ZSM-5.

Martine Castella-Ventura * , Émile Kassab

Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Les propriétés vibrationnelles du ligand bidentate 4,4'bipyridine (44BPY) adsorbé dans le canal droit de H-ZSM-5 ont été étudiées à l'aide de calculs DFT[1].

Le canal droit de H-ZSM-5 est modélisé par deux agrégats constitués de 20 et 32 tétraèdres (T) ayant deux atomes d'aluminium situés à une distance suffisamment grande afin de permettre à 44BPY d'interagir avec les deux sites acides de Brønsted de la zéolithe. Dans le cas de l'agrégat 32T, les deux cycles pyridyls de 44BPY se trouvent dans des environnements distincts. Ainsi deux complexes d'adsorption zwitérioniques monodentates 44BPYH+/32T- (I et II) différant par le cycle pyridyl protoné peuvent être formés. Le transfert du second proton conduit à la formation du même complexe bidentate 44BPYH22+/32T2-. Nos résultats montrent clairement que la formation des complexes mono ou bidentate dépend fortement de la distribution et de la teneur en aluminium. Ils mettent également en évidence que les caractéristiques énergétiques du double transfert de proton sont très sensibles aux effets de confinement, dus essentiellement aux interactions de dispersion de type van der Waals entre les atomes du ligand et ceux de la paroi du canal zéolithique.

Les fréquences de vibration et les déplacements en fréquence de 44BPY adsorbée sous forme mono- ou diprotonée sont en bon accord avec les résultats expérimentaux[2]. A l'exception du mode d'élongation de cycle 8a fortement déplacé vers le bleu, la plupart des fréquences de 44BPY adsorbée n'est que légèrement décalée par rapport à la molécule isolée 44BPY. Les interactions responsables des propriétés vibrationnelles sont essentiellement locales.

1. Y. Akacem, M. Castellà-Ventura, E. Kassab, J. Phys. Chem. A 2012, 116, 1261.

2. A. Moissette, Y. Batonneau, C. Brémard, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12325.

Mots-Clés: zéolithe, aromatiques hétérocycliques, complexes d'adsorption, propriétés énergétiques et vibrationnelles, effets de confinement, DFT, MP2

*Intervenant

Liste des participants

- Abadie Sacha — sacha.abadie@gmail.com
- Abtouche Soraya — s_abtouche@yahoo.fr
- Aguilera Porta Neus — neusaguilera@gmail.com
- Ait-Kaci Ahmed — a_aitkaci@yahoo.fr
- Alamiddine Zakaria — zakaria.alamiddine@univ-nantes.fr
- Alikhani Esmail — esmail.alikhani@upmc.fr
- Allouti Fayçal — faycal.allouti@univ-lille1.fr
- Altavilla Salvatore — salvatore.altavilla2@unibo.it
- Alvarez Boto Roberto — alboto@lct.jussieu.fr
- Amaouch Mohamed — amaouch@lct.jussieu.fr
- Andrae Dirk — dirk.andrae@fu-berlin.de
- Antonczak Serge — Serge.Antonczak@unice.fr
- Applencourt Thomas — thomas.applencourt@irsamc.ups-tlse.fr
- Archirel Pierre — pierre.archirel@u-psud.fr
- Assaraf Roland — assaraf@lct.jussieu.fr
- Assfeld Xavier — xavier.assfeld@univ-lorraine.fr
- Ayadi Sameh — sameh_ayadi2003@yahoo.fr
- Baraille Isabelle — isabelle.baraille@univ-pau.fr
- Barone Vincenzo — vincenzo.barone@sns.it
- Bellili Ayad — bellili.ayad@gmail.com
- Belmiloud Yamina — belmiloudy@yahoo.fr
- Ben El Ayouchia Hicham — belayou@gmail.com
- Bergès Jacqueline — jb@lct.jussieu.fr
- Bernard Eddy — eddy.bernard@hotmail.fr
- Berthomieu Dorothée — bertho@univ-montp2.fr
- Beutier Julien — julien.beutier@ens.fr

- Bidjou-Haiour Chahra — bidjouch@univ-annaba.org
- Boilleau Corentin — corentin_boilleau@yahoo.fr
- Bolvin Hélène — bolvin@irsamc.ups-tlse.fr
- Bonhommeau David — david.bonhommeau@univ-reims.fr
- Bonnet Marie-Laure — marielaure.bonnet@univ-evry.fr
- Bouaddi Rachid — rach.bouaddi@gmail.com
- Bouaddi Rachid — rach.bouaddi@gmail.com
- Bouaouli Samira — tinitran.bli@gmail.com
- Bouaziz Souhila — souhilaterrachet@gmail.com
- Bougheloum Chafika — c_bougheloum@yahoo.fr
- Bouimadaghene Ibtissam — boui87@hotmail.fr
- Boulmne Rida — boulmene.reda@gmail.com
- Boussouf Karim — boussoufkarim2013@gmail.com
- Brahimi Meziane — mez_brahimi@yahoo.fr
- Braïda Benoît — benoit.braida@upmc.fr
- Bremond Eric — eric.bremond@epfl.ch
- Brenner Valérie — valerie.brenner@cea.fr
- Caffarel Michel — caffarel@irsamc.ups-tlse.fr
- Cagnina Stefania — cagnina.stefania@gmail.com
- Cailliez Fabien — fabien.cailliez@u-psud.fr
- Calatayud Monica — calatayu@lct.jussieu.fr
- Carbonniere Philippe — philippe.carbonniere@univ-pau.fr
- Castella-Ventura Martine — martine.ventura@lct.jussieu.fr
- Cauchy Thomas — thomas.cauchy@univ-angers.fr
- Chambaud Gilberte — chambaud@u-pem.fr
- Chenel Aurélie — aurelie.chenel@u-psud.fr
- Chermette Henry — henry.chermette@univ-lyon1.fr
- Chéron Nicolas — ncheron@fas.harvard.edu
- Chibani Siwar — siwar.chibani@univ-nantes.fr
- Chiricotto Mara — chiricotto@ibpc.fr
- Clavaguéra Carine — carine.clavaguera@polytechnique.edu
- Contreras-Garcia Julia — contrera@lct.jussieu.fr
- Cornaton Yann — yann.cornaton@uit.no

- Costuas Karine kcostuas@univ-rennes1.fr
- Cuny Jérôme jerome.cuny@irsamc.ups-tlse.fr
- Daniel Chantal c.daniel@unistra.fr
- Dargent Damien damien_dargent@sfr.fr
- De La Lande Aurélien aurelien.de-la-lande@u-psud.fr
- Del Rosal Iker idel_ros@insa-toulouse.fr
- Demoulin Baptiste baptiste.demoulin@ens-lyon.fr
- Di Meo Florent flodi20@ifm.liu.se
- Di Tommaso Stefania stefania.di-tommaso@chimie-paristech.fr
- Diharce Julien julien.diharce@unice.fr
- Dognon Jean-Pierre jean-pierre.dognon@cea.fr
- Domin Dominik dominik.domin@ens.fr
- Doronin Mikhail misha@doronin.org
- Duboué-Dijon Elise elise.duboue-dijon@ens.fr
- Dumon Alexandre alexandre.dumon@ens-lyon.fr
- Eisenstein Odile odile.eisenstein@univ-montp2.fr
- El Adraa Khaled khaled.adraa@gmail.com
- Ellinger Yves ellinger@lct.jussieu.fr
- Eng Julien eng@unistra.fr
- Etienne Thibaud thibaud.etienne@univ-lorraine.fr
- Fayet Guillaume guillaume.fayet@ineris.fr
- Fihey Arnaud arnaud.fihey@etu.univ-paris-diderot.fr
- Firmino Thiago thiago.firmino@etu.unistra.fr
- Fleurat-Lessard Paul Paul.Fleurat-Lessard@ens-lyon.fr
- Fortrie Rémy remy.fortrie@centrale-marseille.fr
- Fourré Isabelle isabelle.fourre@upmc.fr
- Franck Odile ofranck@lct.jussieu.fr
- François Zielinski marek.zielinski@laposte.net
- Frapper Gilles gilles.frapper@univ-poitiers.fr
- Frison Gilles gilles.frison@polytechnique.edu
- Garavelli Marco marco.garavelli@ens-lyon.fr
- Gautier Régis rgautier@ensc-rennes.fr
- Ghesquiere Pierre pierre.ghesquiere@univ-montp2.fr

- Gianfranco Pacchioni gianfranco.pacchioni@unimib.it
- Giard Aude aude.giard@enscm.fr
- Gillet Natacha natacha.gillet@u-psud.fr
- Gindensperger Etienne egindensperger@unistra.fr
- Giner Emmanuel giner@irsamc.ups-tlse.fr
- Gourlaouen Christophe gourlaouen@unistra.fr
- Gouron Aurélie aurelie.gouron@ujf-grenoble.fr
- Grenier Romain Romain.Grenier@u-pem.fr
- Grüber Raymond raymond.gruber@ens-lyon.fr
- Guillon Thomas thomas.guillon@univ-lille1.fr
- Guitou Marie marie.guitou@u-pem.fr
- Hagebaum-Reignier Denis denis.hagebaum-reignier@univ-amu.fr
- Halbert Stéphanie halbert.stephanie@gmail.com
- Hammal Redouan redouan.hm@gmail.com
- Hammami Hanen hanen.hammemi@yahoo.fr
- Hammoutene Dalila dhammoutene@yahoo.fr
- Harrath Karim karimharrath@yahoo.fr
- Hemeryck Anne anne.hemeryck@laas.fr
- Hénon Eric eric.henon@univ-reims.fr
- Houriez Céline celine.houriez@gmail.com
- Hoyau Sophie sophie.hoyau@irsamc.ups-tlse.fr
- Humbel Stéphane stephane.humbel@univ-amu.fr
- Iachella Mathilde mathilde.iachella@ens-lyon.fr
- Illas Francesc francesc.illas@ub.edu
- Jacquemin Denis Denis.Jacquemin@univ-nantes.fr
- Jeanmairet Guillaume guillaume.jeanmairet@ens.fr
- Jedidi Abdesslem abdesslem.jedidi@kaust.edu.sa
- Joubert Laurent laurent.joubert@univ-rouen.fr
- Jung Julie julie.jung@univ-rennes1.fr
- Kalimeri Maria maria.kalimeri@ibpc.fr
- Kassab Emile ek@lct.jussieu.fr
- Katava Marina marina.katava@gmail.com
- Kellou-Taïri Safia safiakellou@gmail.com

- Kepenekian Mikaël — mikael.kepenekian@univ-rennes1.fr
- Khatib Rémi — rekhatib@uni-mainz.de
- Khiri Dorra — Dorra.Khiri@u-pem.fr
- Korchagina Kseniia — kseniia.korchagina@irsamc.ups-tlse.fr
- Krah Tim — tim.krah@etu.unistra.fr
- Labet Vanessa — vanessa.labet@upmc.fr
- Lacaze-Dufaure Corinne — corinne.dufaure@ensiacet.fr
- Lagardère Louis — louis.lagardere@upmc.fr
- Lakbaibi Zouhair — zouhairshaim@gmail.com
- Laroussi Steeve — steeve.laroussi@univ-rennes1.fr
- Larregaray Pascal — pascal.larregaray@u-bordeaux.fr
- Lattelais Marie — marie.lattelais@ens-lyon.fr
- Laurent Adèle — Adele.Laurent@univ-nantes.fr
- Le Bahers Tangui — tangui.le_bahers@ens-lyon.fr
- Leforestier Claude — claude.leforestier@univ-montp2.fr
- Leonard Celine — celine.leonard@univ-mlv.fr
- Lepetit Christine — christine.lepetit@lcc-toulouse.fr
- Lesnicki Dominika — dominika.lesnicki@ens.fr
- Lespes Nicolas — lespes.nicolas@gmail.com
- Lévy Bernard — bernard.levy@u-psud.fr
- Loffreda David — david.loffreda@ens-lyon.fr
- Loos Pierre-Francois — pierrefrancois.loos@gmail.com
- Lopes Oliveira Luiz Fernando — oliveiralfl@gmail.com
- Madebene Bruno — bruno.madebene@upmc.fr
- Marchand Gabriel — gabriel.marchand@univ-nantes.fr
- Marion Antoine — antoine.marion@univ-lorraine.fr
- Marius Retegan — marius.retegan@cec.mpg.de
- Markovits Alexis — alexis@lct.jussieu.fr
- Marquardt Roberto — roberto.marquardt@unistra.fr
- Maynau Daniel — daniel.maynau@irsamc.ups-tlse.fr
- Mbongo Djimbi Duval Giancarle — mbongo@ipno.in2p3.fr
- Melissen Sigismund — sigimelissen@gmail.com
- Meyer Benjamin — benjamin.meyer@univ-lorraine.fr

- Miradji Faoulat faoulat.miradji@irsn.fr
- Mitrushchenkov Alexander Alexander.Mitrushchenkov@univ-paris-est.fr
- Monard Gérald gerald.monard@univ-lorraine.fr
- Moncomble Aurélien aurelien.moncomble@univ-lille1.fr
- Montero-Campillo M. Merced mm.montero@uam.es
- Moreau Yohann yohann.moreau@ujf-grenoble.fr
- Morell Christophe christophe.morell@univ-lyon1.fr
- Mussard Bastien bastien.mussard@upmc.fr
- Narth Christophe christophe.narth@lct.jussieu.fr
- Nava Paola paola.nava@univ-amu.fr
- Navizet Isabelle navizet@univ-mlv.fr
- Nénon Sébastien sebastien.nenon@ens-lyon.fr
- Ohanessian Gilles gilles.ohanessian@polytechnique.fr
- Otero Nicolás nicolas.otero-martinez@univ-pau.fr
- Ozgurel Ozge zge.zgerel@gmail.com
- Parisel Olivier parisel@lct.jussieu.fr
- Patrikeev Leonid leonid.patrikeev@gmail.com
- Paulino Neto Romain romain.paulino_neto@etu.upmc.fr
- Perera Aurélien aup@lptmc.jussieu.fr
- Perret Alexandre alexandre.perret@etudiant.univ-reims.fr
- Perrier Aurélie aurelie.perrier-pineau@univ-paris-diderot.fr
- Perveaux Aurelie aurelie.perveaux@hotmail.fr
- Petuya Rémi remipetuya@gmail.com
- Pfeiffer-Laplaud Morgane morgane.pfeiffer@univ-evry.fr
- Pilmé Julien pilme@lct.jussieu.fr
- Piquemal Jean-Philip jean-philip.piquemal@upmc.fr
- Poidevin Corentin corentin.poidevin@lcc-toulouse.fr
- Polack étienne polack@lct.jussieu.fr
- Rabilloud Franck franck.rabilloud@univ-lyon1.fr
- Racine Julien julien.racine7@gmail.com
- Rahim Mohamed rahimskikda21@yahoo.fr
- Ramozzi Romain romain.ramozzi@gmail.com
- Rebolini Elisa rebolini@lct.jussieu.fr

- Reinhardt Peter — Peter.Reinhardt@upmc.fr
- Reocreux Romain — romain.reocreux@ens-lyon.fr
- Rezabal Elixabete — elixabete.rezabal@dcmr.polytechnique.fr
- Ricca Chiara — chiara.ricca@chimie-paristech.fr
- Riffet Vanessa — vriffet@dcmr.polytechnique.fr
- Rivalta Ivan — ivan.rivalta@ens-lyon.fr
- Robert Vincent — vrobert@unistra.fr
- Roberto Cammi — roberto.cammi@unipr.it
- Rossich Molina Estefania — esty5982@gmail.com
- Ryachi Kamal — kamal2430@hotmail.fr
- Saab Mohamad — mohammadsaab123@hotmail.com
- Sanaa Asma — asma.sanaa@gmail.com
- Sanz Garcia Juan — sanz@irsamc.ups-tlse.fr
- Savin Andreas — andreas.savin@lct.jussieu.fr
- Scemama Anthony — scemama@irsamc.ups-tlse.fr
- Sen Kakali — kakali.sen@ens.fr
- Seydou Mahamadou — mahamadou.seydou@univ-paris-diderot.fr
- Shuai Zhigang — zgshuai@tsinghua.edu.cn
- Simon Aude — aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr
- Souvi Sidi — sidi.souvi@irsn.fr
- Spezia Riccardo — riccardo.spezia@univ-evry.fr
- Spiegelman Fernand — fernand.spiegelman@irsamc.ups-tlse.fr
- Steinmann Stephan — stephan.steinmann@ens-lyon.fr
- Stirnemann Guillaume — stirnemann@ibpc.fr
- Talbi Dahbia — dahbia.talbi@univ-montp2.fr
- Tchougréeff Andrei — andrei.tchougreeff@ac.rwth-aachen.de
- Thaunay Florian — florian.thaunay@polytechnique.edu
- Tielens Frederik — frederik.tielens@upmc.fr
- Tognetti Vincent — vincent.tognetti@univ-rouen.fr
- Touchagues Gilles — gilles.touchagues@ens-lyon.fr
- Toulouse Julien — julien.toulouse@upmc.fr
- Utard Vincent — v.utard@gmail.com
- Vacher Morgane — morgane.vacher@imperial.ac.uk

- Vallverdu Germain — germain_vallverdu@yahoo.fr
- Verdiere Jeremy — jeremy.verdiere.jv@gmail.com
- Villeumier Rodolphe — rodolphe.vuilleumier@ens.fr
- Volatron François — volatron@lct.jussieu.fr
- Xu Yu — xu@ipno.in2p3.fr
- Yahia-Ouahmed Meziane — meziane.yahia-ouahmed@etu.univ-rouen.fr
- Yanez Manuel — manuel.yanez@uam.es
- Zeroual Samira — sohazer@yahoo.fr
- Zeroual Abdellah — zeroual19@yahoo.fr
- Zgou Hsaine — zgouhsaine@gmail.com
- Zicler Eléonore — zicler@lct.jussieu.fr

Liste des auteurs

A. Boto, Roberto, 131
Abtouche, Soraya, 75
Adamo, Carlo, 36, 92, 167
Ait-Kaci, Ahmed, 53
Alamiddine, Zakaria, 54
Alary, Fabienne, 174
Alijah, Alexander, 156
Alikhani, Esmaïl, 88
Allouti, Fayçal, 55
Amaouch, Mohamed, 57, 160
Andrae, Dirk, 128
Andreu, Nathalie, 23
Antonczak, Serge, 49
Applencourt, Thomas, 77
Assfeld, Xavier, 28
Ayadi, Sameh, 56

Bénilan, Yves, 60
Backus, Ellen H. G., 126
Bailly, Aude, 115
Baraille, Isabelle, 23
Barboux, Philippe, 25
Batsanov, Andrei, 85
Bayach, Imène, 51
Bearpark, Michael, 40
Beeby, Andrew, 85
Belhocine, Youghorta, 164
Bellili, Ayad, 60
Belmiloud, Yamina, 61
Ben Amor, Nadia, 121, 161
Ben Yahia, Mouna, 44
Benoît, Braïda, 47
Bergès, Jacqueline, 62
Berger, Arjan, 121
Bernard, Eddy, 63
Bernot, Kevin, 29
Berthomieu, Catherine, 22
Berthomieu, Dorothée, 22, 105
Bhowmick, Somnath, 64
Bidjou-Haiour, Chahra, 65
Blanch, Ewan, 193
Bocahut, Anthony, 66
Bocquet, Marie-Laure, 24
Boggio-Pasqua, Martial, 174
Bohr, Frédéric, 78
Boilleau, Corentin, 67
Bolvin, Hélène, 30
Bondaz, Louis, 107
Bonhommeau, David, 18, 156
Bonnet, Marie-Laure, 147
Borgis, Daniel, 15
Bouachrine, Mohamed, 192
Bouaouli, Samira, 69
Bouaziz-Terrachet, Souhila, 70
Boucekkine, Abdou, 85
Boughdiri, Salima, 113
Bouhadiba, Abdelaziz, 164
Boulmène, Rida, 71
Boulmene, Rida, 73
Bourjila, Malika, 72
Bousquet, Benjamin, 74
Boussaidi, Soumia, 192
Boussouf, Karim, 71, 73
Boutin, Anne, 86
Bouzaouit, Nadia, 65
Brahimi, Meziane, 75
Bremond, Eric, 76
Brenner, Valérie, 21
Busnengo, Fabio, 43

Cador, Olivier, 29
Caffarel, Michel, 77
Cagnina, Stefania, 36
Cailliez, Fabien, 124
Canac, Yves, 134
Cancès, Eric, 58
Canneaux, Sébastien, 78
Cantrel, Laurent, 55
Capaccioli, Simone, 119
Carbonnière, Philippe, 79
Carissan, Yannick, 148
Cassir, Michel, 167
Castella-Ventura, Martine, 195
Castro Pelaez, Pedro Javier, 157
Cauët, Emilie, 168
Cauchy, Thomas, 80
Chéron, Nicolas, 48, 82
Chagnes, Alexandre, 110
Chaib, Hassan, 192
Chambaud, Gilberte, 63, 127
Chaquin, Patrick, 101, 131
Charaf-Eddin, Azzam, 85
Chauvin, Remi, 134, 161
Cheeseman, Jim, 193
Chenel, Aurélie, 38
Cherif, Mohamed, 74
Chermette, Henry, 81
Chiricotto, Mara, 83
Chiter, Fatah, 84
Cilindre, Clara, 156
Ciofini, Ilaria, 105, 155

Civalleri, Barolomeo, 11
Clavaguera, Carine, 138, 150, 182
Colomban, Philippe, 130
Compagnon, Isabelle, 150
Contreras-García, Julia, 68, 131
Corminboeuf, Clemence, 76
Cornard, Jean-Paul, 31
Cornaton, Yann, 19
Costuas, Karine, 85, 133
Cote, Gérard, 110
Coudert, François-Xavier, 86
Cours, Thibaud, 156
Crespos, Cédric, 43, 158
Cuny, Jérôme, 8, 129, 136

Dargent, Damien, 88
David, Rolf, 34
de la Lande, Aurélien, 45, 62, 89, 124
Decampo, Floryan, 96, 180
Dehez, François, 183
Del Rosal, Iker, 90
Demachy, Isabelle, 45, 89
Demoulin, Baptiste, 91
Derreumaux, Philippe, 83
Desouter-Lecomte, Michèle, 38
Di Meo, Florent, 51
Di Tommaso, Stefania, 92
Diharce, Julien, 49
Dixon, Isabelle, 174
Djafari-Rouhani, Mehdi, 114
Djilani, Imene, 164
Došlić, Nadia, 21
Dognon, Jean-Pierre, 138
Domain, Christophe, 188
Domin, Dominik, 93, 176
Dontot, Leo, 8
Doronin, Mikhail, 94
Doublet, Marie-Liesse, 44
Dovesi, Roberto, 11
Drissi Elbouzaidi, Rachid, 72
Duboué-Dijon, Elise, 93, 95, 176
Dumon, Alexandre, 96
Dumont, Elise, 91, 183

Eisenstein, Odile, 111
El Hajbi, Abdeslam, 132
El Kaïm, Laurent, 48
Elgridani, Abderrahmane, 72
Elkelany, Khaled, 79
Ellinger, Yves, 97, 186
Eng, Julien, 98
Essalah, Khaled, 113
Esteve, Alain, 114
Etienne, Thibaud, 28

Fabre, Gabin, 51
Fayet, Guillaume, 36, 99
Fihey, Arnaud, 27
Filhol, Jean-Sébastien, 135
Fiorucci, Sébastien, 49
Firmino, Thiago, 37
Flament, Jean-Pierre, 22
Fleurat-Lessard, Paul, 48, 100, 109
Fogarty, Aoife, 176
Fogarty, Aoife C., 93, 95
Fourré, Isabelle, 101
Franck, Odile, 102
Frapper, Gilles, 103
Fray, Nicolas, 60
Frison, Gilles, 35, 154, 168
Fuchs, Alain, 86

Gérard, Hélène, 69
Gaigeot, Marie-Pierre, 18, 159
Galland, Nicolas, 160
Garavelli, Marco, 91, 169
Gatti, Fabien, 157
Gautheron, Cécile, 140
Gazeau, Marie-Claire, 60
Genoni, Alessandro, 143
Gerin, Chloé, 140
Ghesquiere, Pierre, 104
Giannici, Francesco, 92
Giard, Aude, 105
Gillet, Natacha, 45, 89
Gindensperger, Etienne, 98
Giner, Emmanuel, 77, 106
Girard, Eric, 117
Gloaguen, Christophe, 107
Gloaguen, Eric, 21
Goekjian, Peter, 125
Golebiowski, Jérôme, 49
Gourlaouen, Christophe, 138
Gouron, Aurélie, 34
Grüber, Raymond, 109
Graton, Jérôme, 54
Grenier, Romain, 108
Grimaud, Laurence, 48
Guillemin, Jean-Claude, 60, 144
Guillon, Thomas, 110
Guiltat, Mathilde, 114
Guitou, Marie, 63

Hénon, Eric, 78, 125
Hagebaum-Reignier, Denis, 64
Halbert, Stéphanie, 111
Haldys, V., 144
Halet, Jean-François, 85
Hammoutene, Dalila, 112

Hampartsoumian, Harout, 150
Harrath, Karim, 113
Harrison, Robert J., 190
Haudrechy, Arnaud, 125
Helgaker, Trygve, 165
Hemeryck, Anne, 114
Heully, Jean-Louis, 161, 174
Hierso, Jean-Cyrille, 100
Hochlaf, Majdi, 60, 71, 73
Houée-Levin, Chantal, 62
Huang, Kunqiang, 74
Humbel, Stéphane, 163

Iachella, Mathilde, 115
Iftner, Christophe, 8, 179
Illas, Francesc, 13
Ingrosso, Francesca, 139

Jacquemin, Denis, 85, 137, 168
Jamet, Hélène, 34
Jedidi, Abdesslem, 116
Jeung, Gwang-Hi, 64
Joachim, Christian, 121
Johnson, Erin, 11
Joubert, Laurent, 33, 189
Jung, Julie, 29

Kalimeri, Maria, 117
Karamanis, Panaghiotis, 151
Kassab, Émile, 195
Katan, Claudine, 133
Katava, Marina, 119
Kato, Tetsuya, 190
Kaufling, Mélissa, 118
Kellou-Taïri, Safia, 120
Kepenekian, Mikaël, 121
Khatib, Rémi, 126
Khiri, Dorra, 127
Koch, Volker, 128
Komiha, Najia, 71, 73
Korchagina, Kseniia, 8, 129, 179
Krah, Tim, 121

Léonard, Céline, 108
Lévy, Bernard, 45, 89
Laage, Damien, 93, 95, 176
Labat, Frédéric, 92, 167
Labet, Vanessa, 130
Lacaze-Dufaure, Corinne, 84
Lagardère, Louis, 58, 68
Lakbaibi, Zouhair, 132
Laroussi, Steeve, 133
Larrégaray, Pascal, 43, 158
Lasorne, Benjamin, 157
Latrous, L., 144
Lattelais, Marie, 24, 97
Laurent, Adèle, 20, 137
Lauvergnat, David, 157
Le Bahers, Tangui, 25
Le Guennic, Boris, 29
Le Mercier, Thierry, 25
Le Questel, Jean-Yves, 54
León, E., 144
Lebegue, Sebastien, 44
Leforestier, Claude, 12
Lemercier, Gilles, 155
Lepetit, Christine, 134, 161
Lespes, Nicolas, 135
Liger-Belair, Gérard, 156
Linares, Mathieu, 51
Lipparini, Filippo, 58
Ljubić, Ivan, 21
Loffreda, David, 115
Loos, Pierre-Francois, 32
Lopes Oliveira, Luiz Fernando, 136
Loquais, Yohan, 21
Lorente, Nicolas, 121
Louis, Florent, 55
Luppi, Eleonora, 62, 102, 146

Maday, Yvon, 58
Madebene, Bruno, 88
Madern, Dominique, 117
Mališ, Momir, 21
Mangaud, Etienne, 89
Marchand, Gabriel, 137
Marder, Todd, 85
Marion, Antoine, 139
Marjolin, Aude, 138
Markovits, Alexis, 116
Maron, Laurent, 90
Marquardt, Roberto, 37
Martinez, Alejandra, 43
Martorana, Antonino, 92
Maurel, François, 27
Maynau, Daniel, 121
Mazeau, Karim, 66
Mbongo Djimbi, Duval Giancarle, 140
Meier, Christoph, 38
Meisner, Jan, 40
Melchionna, Simone, 83
Melissen, Sigismund, 141
Mendive-Tapia, David, 40
Menucci, Benedetta, 58
Merino, Pedro, 131
Meyar, Meryem, 120
Meyer, Benjamin, 143
Meyer, Hans-Dieter, 157
Michel, Carine, 96, 180

Milet, Anne, 34
Mineva, Tzonka, 104
Minot, Christian, 116
Minvielle, Marie, 23
Miradji, Faoulat, 142
Mitrushchenkov, Alexander, 63
Moliner, Vicent, 45
Monard, Gérald, 139
Monari, Antonio, 28
Moncomble, Aurélien, 31, 110
Mons, Michel, 21
Montavon, Gilles, 160
Montero-Campillo, M. Merced, 144
Monturet, Serge, 121
Moreau, Yohann, 118
Morell, Christophe, 145
Morille, Yohann, 80
Mossuto Marculescu, Adriana, 92
Mukamel, Shaul, 169
Mussard, Bastien, 102, 146
Muthuramalingam, Prakash, 73
Mutter, Shaun, 193

Nénon, Sébastien, 149
Narth, Christophe, 58, 68
Nava, Paola, 148
Nenov, Artur, 169
Norman, Patrick, 51
Nouar, Leila, 164
Nuzillard, Jean-Marc, 156

Ohanessian, Gilles, 150, 182
Oliveira, Luis Fernando, 8
Otero, Nicolás, 151, 153
Ozgurel, Ozge, 152

Pétuya, Rémi, 43
Pacchioni, Gianfranco, 9
Paciaroni, Alessandro, 119
Panaghiotis, Karamanis, 153
Parisel, Olivier, 41
Pastor, Julien, 154
Paulino Neto, Romain, 155
Pauzat, Françoise, 97, 152
Pebere, Nadine, 84
Pera-Titus, Marc, 96, 180
Perez-Haro, Maria-Jose, 126
Pernot, Pascal, 11
Perret, Alexandre, 156
Perrier, Aurélie, 27
Perveaux, Aurélie, 157
Petitjean, Hugo, 22
Petuya, Rémi, 158
Pfeiffer-Laplaud, Morgane, 159
Pilmé, Julien, 57, 62, 160
Piquemal, Jean-Philip, 58, 68, 131, 138
Plotz, Per-Arno, 158
Poidevin, Corentin, 161
Pointillart, Fabrice, 29
Poisson, Lionel, 60
Pokhrel, Sushil, 101
Popelier, Paul, 193
Poradowski, Marie-Noëlle, 118
Poteau, Romuald, 90
Pouchan, Claude, 151, 153
Prévot, Geoffroy, 115
Prakash, Muthuramalingam, 71
Presti, Davide, 11

Réocreux, Romain, 166
Rérat, Michel, 25, 79
Rabilloud, Franck, 74
Racine, Julien, 163
Rahim, Mohamed, 164
Ramozzi, Romain, 48
Rapacioli, Mathias, 8, 136, 179
Raynaud, Christophe, 111
Rebolini, Elisa, 165
Reguero, Mar, 157
Reine, Simen, 19
Reinhardt, Peter, 146
Ren, Pengyu, 68, 138
Renault, Eric, 160
Renda, Vincenzo, 92
Rezabal, Elixabete, 35, 154
Rezac, Jan, 89
Ricca, Chiara, 167
Riffet, Vanessa, 168
Ringuedé, Armelle, 167
Rivalta, Ivan, 91, 169
Robb, Michael, 40
Robert, Vincent, 10, 121
Roberto, Cammi, 171
Robles, Roberto, 121
Roca-López, David, 131
Roger, Julien, 100
Roques, Jérôme, 140, 188
Rossich Molina, Estefania, 172
Rotureau, Patricia, 36, 99
Ruiz-Lopez, Manuel, 139
Ruud, Kenneth, 19
Rybkin, Vladimir, 19

Saab, Mohamad, 173
Saint-Lager, Marie-Claire, 115
Salpin, Jean-Yves, 144, 172
Sancho-García, Juan-Carlos, 51
Sanz Garcia, Juan, 174
Saubanere, Matthieu, 44

Sautet, Philippe, 25, 96, 180
Savin, Andreas, 11, 165
Scemama, Anthony, 77
Schwell, Martin, 60
Schwiedernoch, Renate, 180
Sekino, Hideo, 175, 190
Sen, Kakali, 93, 176
Serier, Aicha, 177
Seydou, Mahamadou, 178
Shakhnovich, Eugene, 82
Shuai, Zhigang, 14
Simon, Aude, 8, 136, 179
Simoni, Eric, 140, 188
Spezia, Riccardo, 42, 172
Spiegelman, Fernand, 8, 136, 179
Stam, Benjamen, 58
Steffen, Andreas, 85
Steinmann, Stephan, 180
Sterpone, Fabio, 83, 117, 119
Stirnemann, Guillaume, 46
Sulpizi, Marialore, 126

Taïri-Kellou, Safia, 70
Tabayaoui, Mohamed, 132
Talbi, Dahbia, 104
Taleb, Mestafa, 71
Taleb, Mustapha, 73
Tang, Hao, 84
Tardivel, Benjamin, 21
Tassant-Got, Laurent, 140
Tchougréeff, Andrei, 181
Teale, Andrew, 165
Testa, Christelle, 100
Thaunay, Florian, 182
Thibault, Marie-Hélène, 85
Tielens, Frederik, 107
Tijar, Rachida, 72
Tognetti, Vincent, 33, 189
Touchagues, Gilles, 183
Toulouse, Julien, 102, 146, 165, 185
Trouillas, Patrick, 51

Utard, Vincent, 186

Vabre, Boris, 134
Vacher, Morgane, 40
Vallée, Yannick, 34
Vallverdu, Germain, 23
Van Alsenoy, Christian, 151
van der Rest, Guillaume, 150
Vazquez-Mayagoitia, Alvaro, 190
Verdiere, Jeremy, 187

Wilson, Axel, 115

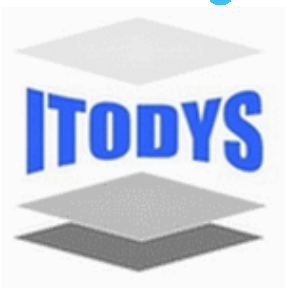
Xerri, Bertrand, 105
Xu, Yu, 188

Yáñez, Manuel, 144
Yahia-Ouahmed, Meziane, 189
Yokoi, Yukina, 190

Zahlou, Ali, 192
Zargarian, Davit, 134
Zeroual, Samira, 191
Zgou, Hsaine, 192
Zicler, Eléonore, 41
Zielinski, François, 193
Zvereva, Elena, 150

Cette manifestation a été possible avec l'aide et le soutien de :

CfCAM-FR-GSO



Scientific Computing & Modelling

*

Les conférences plénières ont été financées par le Labex MiChem.

Programme

LUNDI 30/06		
14h00-14h30	**OUVERTURE DES RCTF 2014**	
14h30-15h20	**CP1**	Spiegelman Fernand
15h20-15h40	**C1**	Bonhommeau David
15h40-16h00	**C2**	Cornaton Yann
16h00-16h40	**PAUSE**	
16h40-17h00	**C3**	Laurent Adèle
17h00-17h20	**C4**	Brenner Valérie
17h20-17h40	**C5**	Berthomieu Dorothée
17h40-18h10	Informations CECAM-FR/MSI/ICS	
18h00-21h00	**POSTERS I / Apéritif dinatoire**	

MARDI 01/07		
9h15-10h05	**CP2**	Pacchioni Gianfranco
10h05-10h25	**C6**	Vallverdu Germain
10h25-10h45	**C7**	Lattelais Marie
10h45-11h15	**PAUSE**	
11h15-11h35	**C8**	Le Bahers Tangui
11h35-11h55	**C9**	Fihey Arnaud
11h55-12h15	**C10**	Etienne Thibaud
12h30-14h00	**DEJEUNER**	
14h00-14h50	**CP3**	Robert Vincent
14h50-15h10	**C11**	Jung Julie
15h10-15h30	**C12**	Bolvin Hélène
15h30-15h50	**C13**	Moncomble Aurélien
15h50-16h30	**PAUSE**	
16h30-17h00	Eisenstein Odile	
17h00-18h30	**TABLE RONDE**	
18h30-21h00	**POSTERS II / apérif dinatoire**	

MERCREDI 02/07		
9h15-10h05	**CP4**	Savin Andréas
10h05-10h25	**C14**	Loos Pierre-Francois
10h25-10h45	**C15**	Tognetti Vincent
10h45-11h15	**PAUSE**	
11h15-11h35	**C16**	Gouron Aurélie
11h35-11h55	**C17**	Rezabal Elixabete
11h55-12h15	**C18**	Cagnina Stefania
12h30-14h00	**DEJEUNER**	
	SORTIES ET VISITES	

JEUDI 03/07		
9h15-10h05	**CP5**	Leforestier Claude
10h05-10h25	**C19**	Firmino Thiago
10h25-10h45	**C20**	Chenel Aurélie
10h45-11h15	**PAUSE**	
11h15-11h35	**C21**	Vacher Morgane
11h35-11h55	**C22**	Zicler Eléonore
11h55-12h15	**C23**	Spezia Riccardo
12h30-14h00	**DEJEUNER**	
14h00-14h50	**CP6**	Illas Francesc
14h50-15h10	**C24**	Petuya Rémi
15h10-15h30	**C25**	Saubanere Matthieu
15h30-16h10	**PAUSE**	
16h10-17h00	**CP7**	Shuai Zhigang
17h00-18h00	**SEANCE GASTON BERTHIER**	
18h00 – 19h00	AG RFCT	
20h30 – 22h30	**Banquet**	

VENDREDI 04/07		
9h15-10h05	**CP8**	Borgis Daniel
10h05-10h25	**C26**	Gillet Natacha
10h25-10h45	**C27**	Stirnemann Guillaume
10h45-11h15	**PAUSE**	
11h15-11h35	**C28**	Braïda Benoît
11h35-11h55	**C29**	Ramozzi Romain
11h55-12h15	**C30**	Diharce Julien
12h15-12h30	**CLOTURE DES RCTF 2014**	
12h30-14h00	**DEJEUNER**	