

8 AU 12 OCTOBRE  
2018

XVI<sup>èmes</sup> RENCONTRES  
DES CHIMISTES

THÉORICIENS FRANCOPHONES



LIVRE DES RÉSUMÉS

PROGRAMME

# PROGRAMME

	Lundi 8 octobre	Mardi 9 octobre	Mercredi 10 octobre	Jeudi 11 octobre	Vendredi 12 octobre
8h45-9h30	Accueil et inscriptions	PI2 C. Houriez	PI5 D. Balcells	PI7 E. Dumont	I11 F. Labat C23 S. Steinmann
9h30-9h45		C6 R. Réocreux	C13 I. Fourré	C17 E. Bignon	C24 B. Demoulin
9h45-10h		C7 S. Luukkonen	C14 M.-N. Poradowski	C18 D. Jani Thaviligadu	C25 A. Punter
10h-10h30		I4 N. Gillet	I7 G. Fayet	I9 F. Barbault	I12 E. Hénon
10h30-11h		pause-café	pause-café	pause-café	pause-café
11h-11h45		PI3 E. Fromager	PI6 J. Harvey	PI8 B. Braïda	I13 E. Brémond C26 B. Casier
11h45-12h		C8 G. Hoffmann	C15 H. Gattuso	C19 P. Reinhardt	C27 R. Maurice
12h-12h15		C9 F. Peccati	C16 M. Zemmouche	C20 T. Perez	C28 C. Dubosq
12h15-12h45		I5 B. Mussard	I8 J. Eng	I10 N. Galland	I14 C. Merlet
12h45-14h	13h45 Ouverture	buffet	buffet	buffet	Clôture
14h-14h45	PI1 M. Ceriotti	PI4 C. Chizallet	Excursions	PI9 P. Maldivi	
14h45-15h	C1 E. Desmaele	C10 I. Andron		C21 G. David	
15h-15h15	C2 L. Garnier	C11 K. Kempfer		C22 V. G. Chilkuri	
15h15-15h30	C3 B. Grosjean	C12 L. Martin-Gondre		PI10 G. Fernandez Garcia prix Gaston Berthier 2018	
15h30-16h	I1 C. Clavaguéra	I6 M. Kepenekian		pause-café et Posters - session 2	
16h-16h30	pause-café	pause-café et Posters - session 1			
16h30-17h	I2 C. Tonnelé				
17h-17h15	C4 A. Rodriguez Fernandez				
17h15-17h30	C5 V. Despré				
17h30-18h	I3 D. Salahub	Assemblée Générale RFCT	Chimie quantique et supercalculateurs: état des lieux et perspectives		
18h-20h					
20h			Banquet sur inscription		

Chers collègues,

De la part du comité local d'organisation, nous vous souhaitons la bienvenue aux XVI<sup>èmes</sup> Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones du 8 au 12 Octobre 2018 à Toulouse. Vous trouverez dans ce livret toutes les informations importantes concernant le programme scientifique de ces RCTF 2018.



### **Lundi 8 Octobre**

12h15-12h45 Accueil et Inscriptions

13h45-14h00 Ouverture

#### **Session 1 : DYNAMIQUE**

14h00-14h45 P1 : M. Ceriotti  
Machine Learning Like a Physicist

14h45-15h00 C1 : E. Desmaele  
Spéciation du Platine en Conditions Hydrothermales par Dynamique Moléculaire *Ab Initio*

15h00-15h15 C2 : L. Garnier  
Etudes de Complexes Hôte-Invité en Phase Homogène et Hétérogène par Dynamique Moléculaire

15h15-15h30 C3 : B. Grosjean  
Simulations de Dynamique Moléculaire *Ab Initio* d'un Hydroxyde Aqueux sur des Surfaces de Nitrure de Bore et de Graphène

15h30-16h00 I1 : C. Clavaguéra  
Développements de Champs de Forces Polarisables pour la Dynamique et la Spectroscopie de Nano-Gouttes d'Eau Contenant des Ions

16h00-16h30 Pause-café

16h30-17h00 I2 : C. Tonnelé  
Réponse Optique Non Linéaire de Couches Auto-Assemblées Photo-commutables

17h00-17h15 C4 : A. Rodriguez-Fernandez  
When Classical Trajectories Get to Quantum Accuracy: the Scattering of H<sub>2</sub> on Pd(111)

17h15-17h30 C5 : V. Despré  
Migration de Charges au Sein de l'Acide Propiolique et son Déphasage Dû au Couplage Non Adiabatique

17h30-18h00 I3 : D. Salahub

Simulation de la Dynamique Électronique dans des Environnements Polarisables

**Mardi 9 Octobre**

**Session 2 : THERMODYNAMIQUE-CINÉTIQUE**

- 08h45-09h30 PI2 : C. Houriez  
Prédiction de Propriétés Thermophysiques et Thermochimiques : Application aux Fluides Frigorigènes et aux Ions Solvatés
- 09h30-09h45 C6 : R. Réocreux  
Stabiliser l'Alumine- $\gamma$  dans l'Eau ? Métadynamiques *Ab Initio* à l'Interface Solide/Liquide
- 09h45-10h00 C7 : S. Luukkonen  
High-Throughput Solvation Free Energies by Molecular Density Functional Theory and Machine Learning
- 10h00-10h30 I4 : N. Gillet  
Développements Récents de Méthodes DFTB/MM pour l'Étude de Différents Transferts dans des Protéines
- 10h30-11h00 Pause-café

**Session 3 : MÉTHODOLOGIE**

- 11h00-11h45 PI3 : E. Fromager  
Exploring New Density-Functional Embedding Techniques for Strongly Correlated Electrons: From Model to *Ab Initio* Hamiltonians
- 11h45-12h00 C8 : G. Hoffmann  
Mise au Point de Nouveaux Descripteurs de Réactivité Chimique
- 12h00-12h15 C9 : F. Peccati  
Choisir la Bonne Fonctionnelle de Densité pour les Calculs de Géométrie et de Pressions de Transition
- 12h15-12h45 I5 : B. Mussard  
Developments in Semistochastic Selected CI Algorithms: Relativistic Effects and MRPT
- 12h45-14h00 Buffet

**Session 4 : SOLIDE-SURFACE**

- 14h00-14h45 PI4 : C. Chizallet  
Modélisation de Catalyseurs Hétérogènes Aluminosilicates en Milieu Réactionnel : De la DFT au Modèle Cinétique
- 14h45-15h00 C10 : I. Andron  
À la Recherche de Nouveaux Matériaux Photochromiques Inorganiques Performants: Approche Théorique et Expérimentale
- 15h00-15h15 C11 : K. Kempfer

Optimisation Bayésienne de Modèles Gros-Grains Polymère-Silice

- 15h15-15h30 C12 : L. Martin-Gondre  
Modélisation du Clathrate Hydrate de CO
- 15h30-16h00 I6 : M. Kepenekian  
Faire et Défaire l'Exciton dans les Pérovskites Halogénées en Couche
- 16h00-18h00 Pause-café / Posters – Session 1
- 18h00-20h00 Assemblée générale du RFCT

### **Mercredi 10 Octobre**

#### **Session 5 : RÉACTIVITÉ**

- 08h45-09h30 PI5 : D. Balcells  
Minimizing Off-Cycle Species in the Design of New Catalysts for Cross-Coupling Reactions
- 09h30-09h45 C13 : I. Fourré  
Le Glycolaldéhyde Peut-il se Former en Phase Gazeuse dans le Milieu Interstellaire ?
- 09h45-10h00 C14 : M.-N. Poradowski  
Exploration des Mécanismes de Polymérisation Médiés par des Systèmes Hétérobimétalliques
- 10h00-10h30 I7 : G. Fayet  
Modélisation à l'Échelle Moléculaire pour la Maitrise des Risques Industriels
- 10h30-11h00 Pause-café

#### **Session 6 : ÉTATS EXCITÉS**

- 11h00-11h45 PI6 : J. Harvey  
Dynamiques de Réactions en Phase Gazeuse et en Solution
- 11h45-12h00 C15 : H. Gattuso  
CdSe Quantum Dot Homodimers: Dynamics of Intra- and Interdots Excitons
- 12h00-12h15 C16 : M. Zemmouche  
Fluorescence de l'Oxyluciférine et ses Analogues par Étude QM/MM : Influence de l'Environnement
- 12h15-12h45 I8 : J. Eng  
Améliorer le Taux de Croisement Inter-Système Inverse dans les Émetteurs de Fluorescence Retardée Activée Thermiquement : Une Histoire de Couplages Spin-Vibroniques
- 12h45-14h00 Buffet
- 14h00-18h00 Excursions
- 20h00-22h00 Banquet

## **Jeudi 11 Octobre**

### **Session 7 : BIOLOGIE**

- 08h45-09h30 PI7 : E. Dumont  
Dynamique des Lésions de l'ADN
- 09h30-09h45 C17 : E. Bignon  
Structure et Dynamique de la S-Nitroso-Cystéine: Implications pour l'Étude de Protéines Associées au Cancer
- 09h45-10h00 C18 : D. Jani Thaviligadu  
Complexation des Cations Zinc, Manganèse et Calcium par des Flavonols
- 10h00-10h30 I9 : F. Barbault  
Molecular Modeling of Antimicrobial Surfaces for Medical Devices
- 10h30-11h00 Pause-café

### **Session 8 : LIAISON CHIMIQUE**

- 11h00-11h45 PI8 : B. Braïda  
États Excités Ioniques : l'Alternative Valence Bond
- 11h45-12h00 C19 : P. Reinhardt  
Brisure de Symétrie MCSCF dans le Trimère de Béryllium
- 12h00-12h15 C20 : T. Perez  
Généralisation des Concepts de Séniorité et d'Ionicité
- 12h15-12h45 I10 : N. Galland  
Une Vue Relativiste de la Liaison Halogène
- 12h45-14h00 Buffet

### **Session 9 : SPIN-MAGNÉTISME**

- 14h00-14h45 PI9 : P. Maldivi  
États de Spin et Réactivité Rédox de Métaux de Transition : Modélisation par DFT de Mécanismes de Catalyse Oxydative
- 14h45-15h00 C21 : G. David  
Décomposition du Couplage d'Échange Magnétique : Théorie et Applications
- 15h00-15h15 C22 : V. G. Chilkuri  
Tools for the Extraction of Simple Model Hamiltonians : Application to Iron-Sulfur Molecules
- 15h15-16h00 PI10 : G. Fernandez Garcia  
Lanthanide-Based SMMs: From Molecular Properties to Surface Grafting Exploiting Multi-Level *Ab Initio* Techniques
- 16h00-18h00 Pause-café / Posters – Session 2

18h00-20h00 Débat et Table Ronde  
Chimie Quantique et Supercalculateurs : État des Lieux et Perspectives

### **Vendredi 12 Octobre**

#### **Session 10 : MULTI-THÉMATIQUE**

- 08h45-09h15 I11 : F. Labat  
Solvatation Implicite en Différences Finies Généralisées dans CRYSTAL : Implémentation et Résultats
- 09h15-09h30 C23 : S. Steinmann  
Energy Decomposition Analysis for Metallic Surfaces by Block Localized Wave Functions: Implementation and Applications
- 09h30-09h45 C24 : B. Demoulin  
Transformation de Similarité et Traitement Local de la Méthode de Cluster Couplés pour des Calculs Précis et Rapides d'Énergies d'Excitation Électroniques
- 09h45-10h00 C25 : A. Punter  
Les Pseudo-Potentiels Moléculaires pour l'Étude des Propriétés et Réactions Chimiques
- 10h00-10h30 I12 : E. Hénon  
Le Modèle du Gradient Indépendant (IGM): Un Nouvel Outil pour l'Analyse des Interactions Moléculaires à Partir de Calculs Quantiques ou de la Densité Promoléculaire
- 10h30-11h00 Pause-café

#### **Session 11 : MULTI-THÉMATIQUE**

- 11h00-11h30 I13 : E. Brémond  
Quadratic-Integrand Double Hybrids: An Overview
- 11h30-11h45 C26 : B. Casier  
Étude de la Réaction de Tautomérie par Spectroscopie Pompe-Sonde
- 11h45-12h00 C27 : R. Maurice  
Calculs Relativistes pour l'Identification de Nouvelles Espèces Chimiques aux Ultra-Traces
- 12h00-12h15 C28 : C. Dubosq  
Étude RASPT2 des États Excités à Transfert de Charge de  $F^-(H_2O)_{n=1-7}$  et  $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$
- 12h15-12h45 I14 : C. Merlet  
Investigating the Properties of the Electrode-Electrolyte Interface in Porous Carbon Based Supercapacitors Using Idealised Coarse-Grained Models
- 12h45 Clôture

# SOMMAIRE

## **Conférences Plénières**

**p. 1**

PI1 - Machine Learning Like a Physicist

PI2 - Prédiction de Propriétés Thermophysiques et Thermochimiques : Application aux Fluides Frigorigènes et aux Ions Solvatés

PI3 - Exploring New Density-Functional Embedding Techniques for Strongly Correlated Electrons: From Model to Ab Initio Hamiltonians

PI4 - Modélisation de Catalyseurs Hétérogènes Aluminosilicates en Milieu Réactionnel : De la DFT au Modèle Cinétique

PI5 - Minimizing Off-Cycle Species in the Design of New Catalysts for Cross-Coupling Reactions

PI6 - Dynamiques de Réactions en Phase Gazeuse et en Solution

PI7 - Dynamique des Lésions de l'ADN

PI8 - États Excités Ioniques : l'Alternative Valence Bond

PI9 - États de Spin et Réactivité Rédox de Métaux de Transition : Modélisation par DFT de Mécanismes de Catalyse Oxydative

PI10 - Lanthanide-Based SMMs: From Molecular Properties to Surface Grafting Exploiting Multi-Level *Ab Initio* Techniques

## **Conférences Invitées**

**p. 13**

I1 - Développements de Champs de Forces Polarisables pour la Dynamique et la Spectroscopie de Nano-Gouttes d'Eau Contenant des Ions

I2 - Réponse Optique Non Linéaire de Couches Auto-Assemblées Photo-commutables

I3 - Simulation de la Dynamique Électronique dans des Environnements Polarisables

I4 - Développements Récents de Méthodes DFTB/MM pour l'Étude de Différents Transferts dans des Protéines

I5 - Developments in Semistochastic Selected CI Algorithms: Relativistic Effects and MRPT

I6 - Faire et Défaire l'Exciton dans les Pérovskites Halogénées en Couche

I7 - Modélisation à l'Échelle Moléculaire pour la Maîtrise des Risques Industriels

I8 - Améliorer le Taux de Croisement Inter-Système Inverse dans les Émetteurs de Fluorescence Retardée Activée Thermiquement : Une Histoire de Couplages Spin-Vibroniques

I9 - Molecular Modeling of Antimicrobial Surfaces for Medical Devices

I10 - Une Vue Relativiste de la Liaison Halogène

I11 - Solvatation Implicite en Différences Finies Généralisées dans CRYSTAL : Implémentation et Résultats

I12 - Le Modèle du Gradient Indépendant (IGM): Un Nouvel Outil pour l'Analyse des Interactions Moléculaires à Partir de Calculs Quantiques ou de la Densité Promoléculaire

I13 - Quadratic-Integrand Double Hybrids: An Overview

I14 - Investigating the Properties of the Electrode-Electrolyte Interface in Porous Carbon Based Supercapacitors Using Idealised Coarse-Grained Models

---

**Contributions Orales**

**p. 29**

C1 - Spéciation du Platine en Conditions Hydrothermales par Dynamique Moléculaire *Ab Initio*

C2 - Etudes de Complexes Hôte-Invité en Phase Homogène et Hétérogène par Dynamique Moléculaire

C3 - Simulations de Dynamique Moléculaire *Ab Initio* d'un Hydroxyde Aqueux sur des Surfaces de Nitrure de Bore et de Graphène

C4 - When Classical Trajectories Get to Quantum Accuracy: the Scattering of H<sub>2</sub> on Pd(111)

C5 - Migration de Charges au Sein de l'Acide Propiolique et son Déphasage Dû au Couplage Non Adiabatique

C6 - Stabiliser l'Alumine- $\gamma$  dans l'Eau ? Métadynamiques *Ab Initio* à l'Interface Solide/Liquide

C7 - High-Throughput Solvation Free Energies by Molecular Density Functional Theory and Machine Learning

C8 - Mise au Point de Nouveaux Descripteurs de Réactivité Chimique

C9 - Choisir la Bonne Fonctionnelle de Densité pour les Calculs de Géométrie et de Pressions de Transition

C10 - À la Recherche de Nouveaux Matériaux Photochromiques Inorganiques Performants: Approche Théorique et Expérimentale

C11 - Optimisation Bayésienne de Modèles Gros-Grains Polymère-Silice

C12 - Modélisation du Clathrate Hydrate de CO

C13 - Le Glycolaldéhyde Peut-il se Former en Phase Gazeuse dans le Milieu Interstellaire ?

C14 - Exploration des Mécanismes de Polymérisation Médiés par des Systèmes Hétérobimétalliques

C15 - CdSe Quantum Dot Homodimers: Dynamics of Intra- and Interdots Excitons

C16 - Fluorescence de l'Oxyluciférine et ses Analogues par Étude QM/MM : Influence de l'Environnement

C17 - Structure et Dynamique de la S-Nitroso-Cystéine: Implications pour l'Étude de Protéines Associées au Cancer

C18 - Complexation des Cations Zinc, Manganèse et Calcium par des Flavonols

- C19 - Brisure de Symétrie MCSCF dans le Trimère de Béryllium
- C20 - Généralisation des Concepts de Séniorité et d'Ionicité
- C21 - Décomposition du Couplage d'Échange Magnétique : Théorie et Applications
- C22 - Tools for the Extraction of Simple Model Hamiltonians : Application to Iron-Sulfur Molecules
- C23 - Energy Decomposition Analysis for Metallic Surfaces by Block Localized Wave Functions: Implementation and Applications
- C24 - Transformation de Similarité et Traitement Local de la Méthode de Cluster Couplés pour des Calculs Précis et Rapides d'Énergies d'Excitation Électroniques
- C25 - Les Pseudo-Potentiels Moléculaires pour l'Étude des Propriétés et Réactions Chimiques
- C26 - Étude de la Réaction de Tautomérie par Spectroscopie Pompe-Sonde
- C27 - Calculs Relativistes pour l'Identification de Nouvelles Espèces Chimiques aux Ultra-Traces
- C28 - Étude RASPT2 des États Excités à Transfert de Charge de  $F^-(H_2O)_{n=1-7}$  et  $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$

---

**Posters**

**p. 59**

- P2 - Projected Site Occupation Embedding Theory, an Alternative to Density Matrix Embedding Theory
- P3 - Étude de la Capsule de *Mycobacterium Tuberculosis* par Dynamique Moléculaire: Interactions Polysaccharides-Lipides
- P4 - Étude *Ab Initio* de Perovskites Inorganiques pour l'Étude du Spectre Infrarouge du  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT)
- P5 - Development of an Original Mesoscopic Model for the Study of Structural and Dynamical Properties of Porous Carbon based Supercapacitors
- P6 - Quantification des Cinétiques d'Isomérisation d'Alcènes dans une Zéolithe par Dynamique Moléculaire *Ab Initio*
- P7 - Compréhension et Prédiction des Mécanismes d'Incompatibilités Chimiques à l'Aide de la DFT
- P8 - Modélisation de l'Orientation d'Enzymes sur la Surface d'Électrode pour la Production d'Énergie Verte
- P9 - Simulation Numérique d'Oxychalcogénures Thermoélectriques
- P10 - State-Averaged Multiconfigurational Density-Functional Theory Based on Ensembles and Range Separation
- P11 - Investigation of Structure – Performance Relationships in Porous Carbon Based Supercapacitors Through Molecular Dynamics Simulations
- P12 - Ré-Examen des Spectres Électroniques du Cholestérol en Solution : Une Étude Expérimentale et Théorique

P13 - Calculs DFT et Recherche de Relations Structure-Activité dans la Série des Dérivés de Pyrazolooxazines : Prédiction d'Activité

P15 - De l'Interrupteur Moléculaire à l'Actuateur : Une Étude Théorique

P16 - Theoretical Investigation on the Spectroscopic and Photoswitching Properties of Dimethyldihydropyrene

P17 - Dynamique Ab-Initio dans les Carbonates Fondus

P18 - Développement d'une Méthode de Calcul de l'Énergie Libre de Solvatation à l'Interface Solide/Liquide

P19 - Propriétés et Réactivité d'un Précurseur de NHC Tridentate

P20 - Exploration des Surfaces d'Énergie Potentielle : Rôle de la Densité Électronique

P21 - Strategies for the Identification of Crossing Regions in Potential Energy Surfaces Using Density Based Indexes

P22 - Tuned Quantification of Particle-Hole Distance in Charge-Transfer Excitations: A Revised Version of the  $D_{CT}$  Index

P23 - Étude Théorique de l'Influence de la Complexation Métallique sur l'Activité Antioxydante de la Curcumine et de ses Dérivés

P24 - Sham-Schlüter Equation in Site-Occupation Embedding Theory

P25 - New Comprehensive DFT Insights of the Efficiency of 8-HQ and Some Derivatives on Corrosion Inhibition of Aluminum

P26 – TopChem2, un Programme Conçu pour l'Analyse Topologique sur Grilles Tridimensionnelles de Fonctions de Localisation. Application aux Clusters Pyramidaux d'Argent et d'Or

P27 - Caractérisation Expérimentale et Théorique d'Oligomères Amidures de Zinc Formés Durant la Synthèse de Nanoparticules de ZnO

P29 – Conception d'une nouvelle classe de COFs pour le stockage de l'hydrogène

P30 - Étude Théorique des Propriétés Structurales et Rédox de Clusters Octaédriques de Molybdène

P31 - Benchmarking Double-Hybrid Density Functionals on Excited Electronic States

P32 - Études TD-DFT et Post Hartree-Fock des Propriétés Électroniques et Optiques de Colorants 'ESIPT' 2

P33 - Theoretical Rationalization of the Photoluminescence of  $C_{60}$  Radical Cation

P34 - États Électroniques d'Énergie Basse des Molécules  $AB_n$   
( $A = Sc-Ni$ ,  $B = Cu/Ag/Au$ ,  $n = 1,2$ )

P35 - Carboxylic Acid-Capped Small Ruthenium Nanoparticles: Experimental and Theoretical Case Study with Ethanoic Acid

P36 - Ab Initio Insights into the Interplay between Electrochemistry and Solvent at Interfaces

P37 - Theoretical Characterization of the Diversity of Carbonaceous Clusters

of Astrophysical Interest

P38 - Étude Théorique de la Décomposition de  $P_4$  sur une Nanoparticule de Nickel

P39 - Atomic Scattering of H and N on W(100): Insights into the Trapping Mechanisms

P40 - Caractérisation ELF et QTAIM des Liaisons Ag-Ag et Ag-N dans des Agrégats  $Ag_n$ (Ethyamine)

P41 - Coordination Chemistry of  $Zn^{2+}$  with Sal(ph)en Ligands: Tetrahedral Coordination or Penta-Coordination? A DFT Analysis

P42 - Modélisation Quantique Rapide de Nanoclusters Métalliques

P43 - Cost Function Networks with Variable Neighborhood Search to Solve Large Computational Protein Design Problems

P44 - Exploration de la  $^3PES$  de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  : un Nouveau  $^3MC$  Photoréactif

P45 - Confronter les Méthodes pour Analyser la Liaison Chimique : Cas des Liaisons Carbone-Bore

P46 - Éluclidation de l'Hydrolyse du GTP dans le Site Actif de Ras

P51 - In Silico Drug Design : Développement de Nouveaux Inhibiteurs Sélectifs de la COX-2

P52 - Mise en Évidence de Discontinuité dans les Surfaces d'Énergie Potentielle Induites par les Méthodes GW

P53 - Calculs de Structures Électroniques en Électrochimie Pt et Matériaux Carbonés

P54 – Réactivité des Alliages Métalliques à Haute Dilution : des Calculs DFT aux Simulations Monte Carlo Cinétique

P55 - Adsorption de  $CO_2$  Suivie par FTIR *In-Situ* : l'Attribution Empirique Revisitée grâce à la Modélisation DFT

P56 – Dynamique Quantique des Anions Dihalogénures  $[XHX]^-$

**Index des participants** **p. 109**

**Fête de la Science : Voyage au cœur de la matière** **p. 113**

# COMITÉS

## **COMITÉ LOCAL D'ORGANISATION**

### **Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques**

Fabienne ALARY  
Fabienne BESSAC  
Martial BOGGIO-PASQUA  
Jérôme CUNY  
Isabelle DIXON  
Stefano EVANGELISTI  
Sophie HOYAU  
Thierry LEININGER  
Aude SIMON

### **Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes**

Marie BRUT  
Anne HEMERYCK

### **Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets**

Iker DEL ROSAL  
Chiara DINOI  
Franck JOLIBOIS  
Romuald POTEAU

### **Laboratoire de Chimie de Coordination**

Christine LEPETIT

### **Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

Corinne LACAZE-DUFAURE

### **Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales**

Nathalie TARRAT

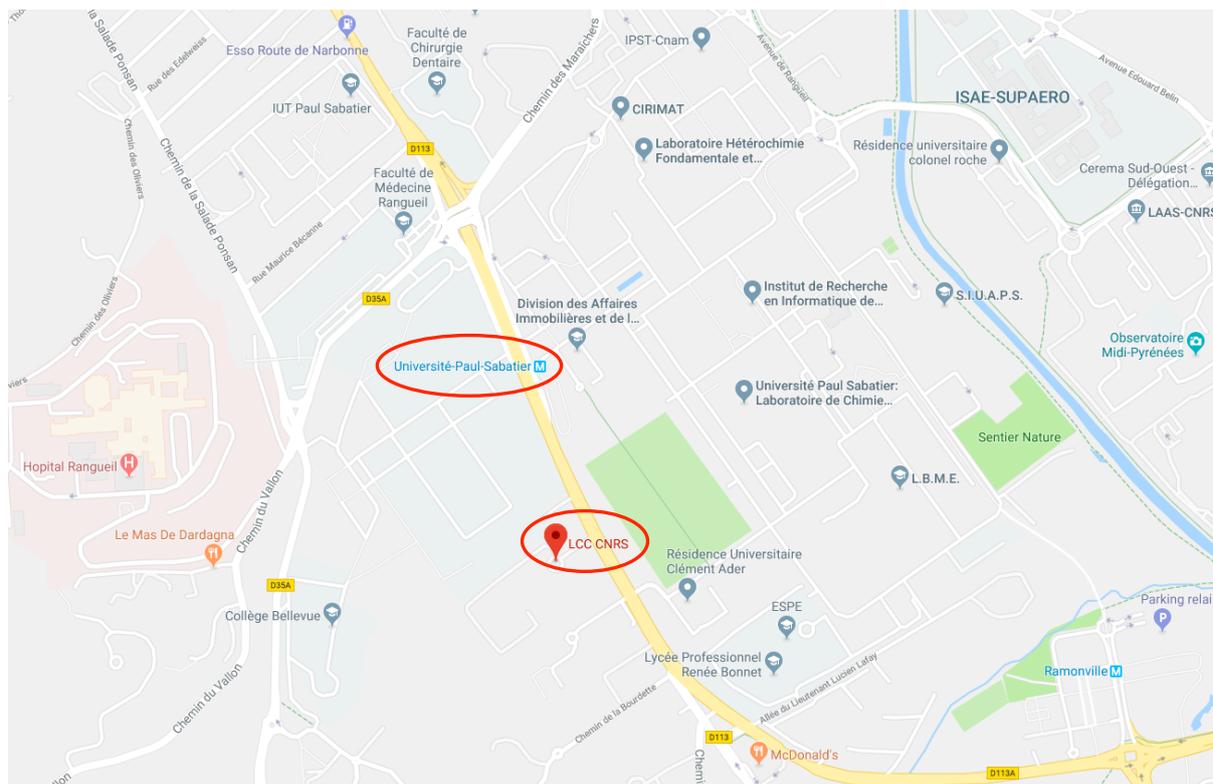
## **COMITÉ SCIENTIFIQUE**

Bureau du Réseau Français de Chimie Théorique  
<http://www.chimie-theorique.cnrs.fr/>

Carlo ADAMO	Marc BAADEN
Mario BARBATTI	Didier BÉGUÉ
Anne BOUTIN	Éric BRÉMOND
Philippe CARBONNIÈRE	Karine COSTUAS
Isabelle DEMACHY	Élise DUMONT
Nicolas FERRÉ	Arnaud FIHEY
Denis HAGEBAUM-REIGNIER	Céline HOURIEZ
Franck JOLIBOIS	Adèle LAURENT
David LAUVERGNAT	Céline LÉONARD
Rémi MAURICE	Gérald MONARD
Aurélie PERRIER	Christophe RAYNAUD
Peter REINHARDT	Vincent ROBERT
Xavier ROCQUEFELTE	Sophie SACQUIN-MORA

# LIEU DE CONFÉRENCE

Les 16<sup>èmes</sup> Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, RCTF 2018, auront lieu au **Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC CNRS)** du 8 au 12 Octobre 2018.



## Amphithéâtre Gallais

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS – UPR 8241  
205 route de Narbonne  
31077 Toulouse

Géolocalisation : 43.5575423 / 1.4632036 (Latitude / Longitude)

Accès : Métro ligne B, arrêt Université Paul Sabatier

# ACCÈS

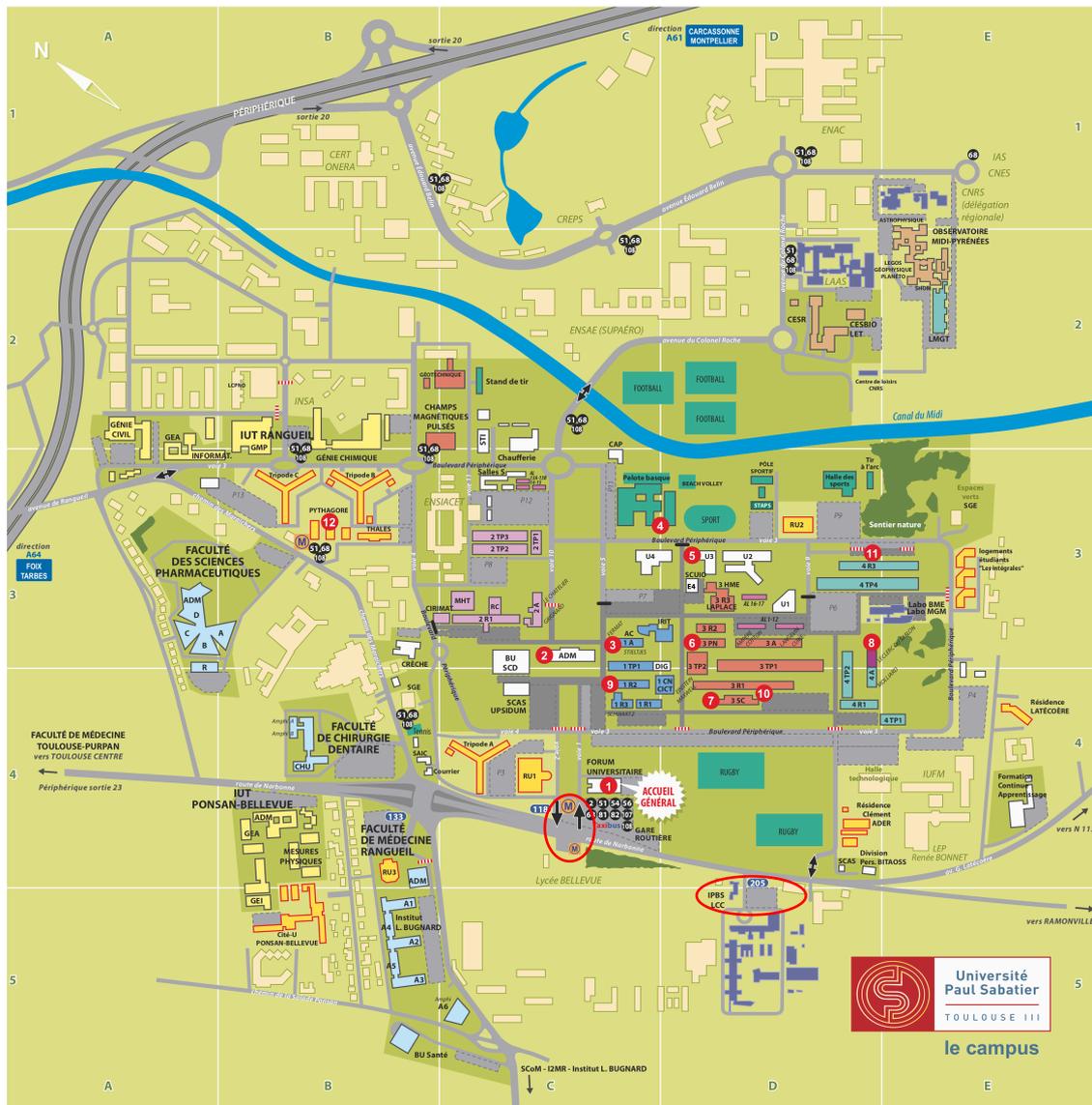
## Lieu du Congrès

Les RCTF2018 auront lieu sur le site de l'Université Paul Sabatier au Laboratoire de Chimie de Coordination (205 route de Narbonne)

**du Lundi 8 Octobre au Vendredi 12 Octobre.**

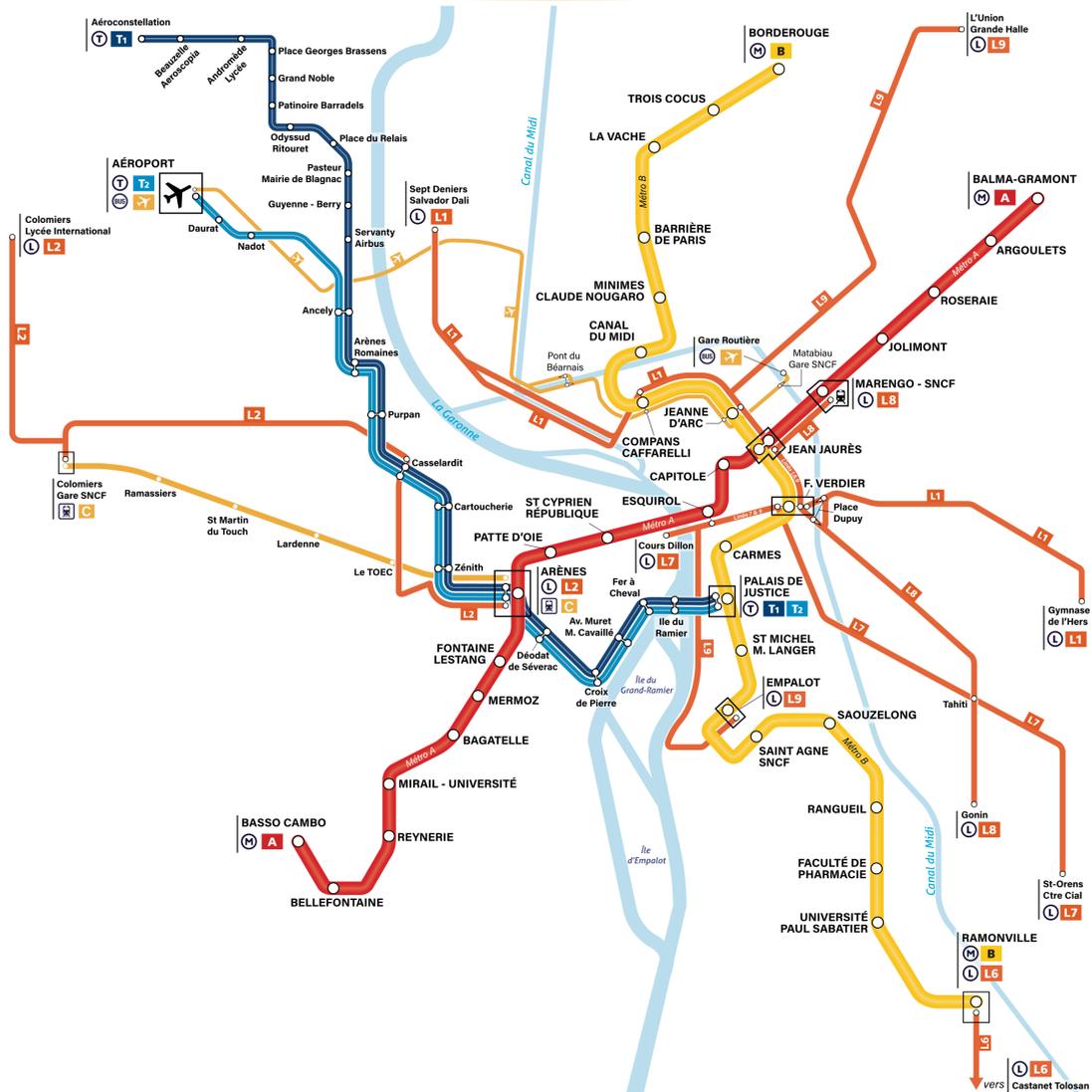
Le campus est desservi facilement par le réseau routier ainsi que par les transports en commun, mettant le centre de Toulouse à 20 minutes en métro. A partir du centre de Toulouse, il faut prendre la **ligne B** direction *Ramonville St Agne* et descendre à l'arrêt *Université Paul Sabatier* (en C4 sur le plan ci-dessous).

Présence de nombreux parkings sur le site de l'Université au 118 route de Narbonne (attention : pas de possibilité de se garer au LCC). Vous trouverez le LCC en D5 sur le plan ci-dessous.



# TRANSPORTS EN COMMUN

## Plan des lignes principales *tissé*



CONFÉRENCES

PLÉNIÈRES

## PI1 - MACHINE LEARNING LIKE A PHYSICIST

CERIOTTI Michele

Laboratory of Computational Science and Modeling, IMX,  
École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Contact: [michele.cerioti@epfl.ch](mailto:michele.cerioti@epfl.ch)

Statistical regression techniques have become very fashionable as a tool to predict the properties of systems at the atomic scale, sidestepping much of the computational cost of first-principles simulations and making it possible to perform simulations that require thorough statistical sampling without compromising on the accuracy of the electronic structure model.

In this talk I will argue how data-driven modelling can be rooted in a mathematically rigorous and physically-motivated framework, and how this is beneficial to the accuracy and the transferability of the model. I will also highlight how machine learning - despite amounting essentially at data interpolation - can provide important physical insights on the behavior of complex systems, on the synthesizability and on the structure-property relations of materials.

I will give examples concerning all sorts of atomistic systems, from semiconductors to molecular crystals<sup>1</sup>, and properties as diverse as drug-protein interactions<sup>2</sup>, dielectric response of aqueous systems<sup>3</sup> and NMR chemical shielding in the solid state<sup>4</sup>.

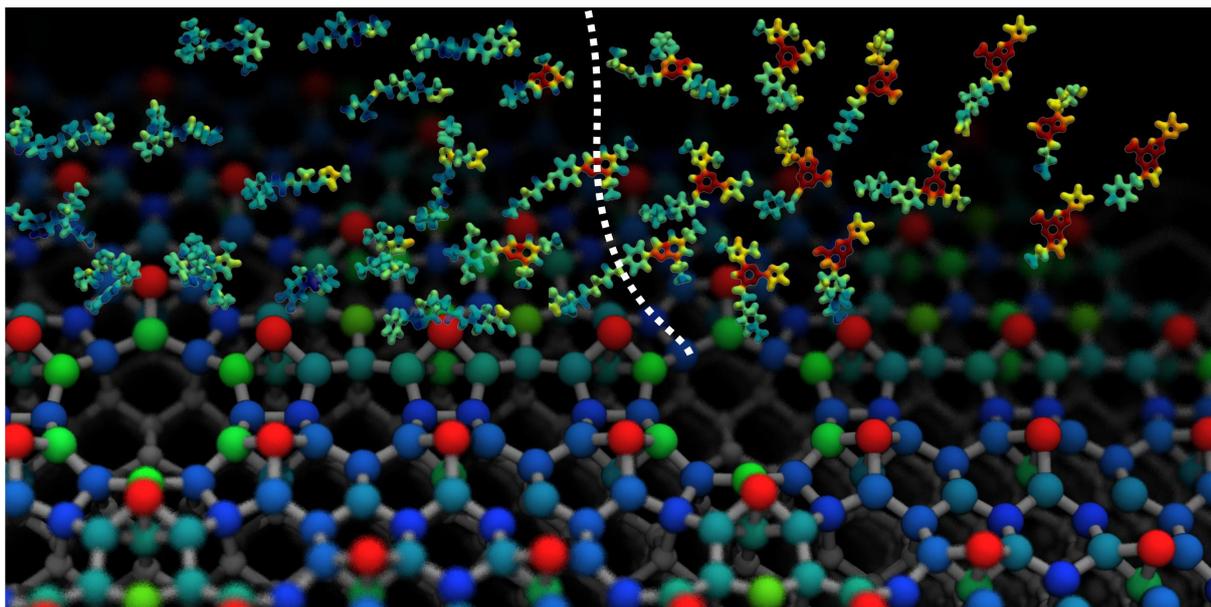


Figure 1. Separating active and inactive protein ligands, and predicting the Si(111)-7x7 reconstruction, by machine learning

---

**MOTS-CLEFS:** Machine Learning, Atomistic Modelling, Molecular Dynamics

<sup>1</sup> F. Musil, S. De, J. Yang, J. E. J. E. Campbell, G. M. G. M. Day, and M. Ceriotti, *Chem. Sci.* 9 (2018) 1289

<sup>2</sup> A. P. A. P. Bartók, S. De, C. Poelking, N. Bernstein, J. R. J. R. Kermode, G. Csányi, and M. Ceriotti, *Sci. Adv.* 3, (2017) e1701816

<sup>3</sup> A. Grisafi, D. M. Wilkins, G. Csányi, and M. Ceriotti, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 36002

<sup>4</sup> <http://shiftml.org>

# PI2 - PRÉDICTION DE PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES ET THERMOCHIMIQUES : APPLICATION AUX FLUIDES FRIGORIGÈNES ET AUX IONS SOLVATÉS

HOURIEZ Céline<sup>A</sup>

A) Centre Thermodynamique des procédés, MINES ParisTech – PSL University, 35 rue Saint-Honoré,  
Fontainebleau, France

Contact : [celine.houriez@mines-paristech.fr](mailto:celine.houriez@mines-paristech.fr)

La connaissance précise des propriétés thermophysiques et thermochimiques des fluides est indispensable dans de nombreux domaines de la science et de l'ingénierie. La chimie théorique et la simulation moléculaire représentent des compléments précieux du travail expérimental pour la détermination de ces propriétés.

Dans cet exposé, nous aborderons l'étude des fluides frigorigènes de nouvelle génération (fluides à faible impact sur le réchauffement climatique). Nous nous intéresserons en particulier à la prédiction de propriétés physico-chimiques de ces fluides, telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport<sup>1,2</sup>.

L'étude des ions organiques solvatés sera également abordée, à travers le développement de champs de force évolués capables de décrire précisément la solvation des ions, en particulier dans des gouttelettes d'eau<sup>3,4</sup>.

---

**MOTS-CLEFS** : propriétés thermodynamiques, propriétés de transport, fluides frigorigènes, ions solvatés

---

<sup>1</sup> S. Wang, R. Fauve, C. Coquelet, A. Valtz, C. Houriez, P.-A. Artola, E. El Ahmar, B. Rousseau and H. Hu, *submitted*

<sup>2</sup> P.-A. Artola et al, *5th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants* (2017)

<sup>3</sup> C. Houriez, M. Meot-Ner (Mautner), and M. Masella, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 12094–12107.

<sup>4</sup> C. Houriez, M. Meot-Ner (Mautner), and M. Masella, *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 11219–11228.

# PI3 - EXPLORING NEW DENSITY-FUNCTIONAL EMBEDDING TECHNIQUES FOR STRONGLY CORRELATED ELECTRONS: FROM MODEL TO AB INITIO HAMILTONIANS

SENJEAN Bruno,<sup>A</sup> MAZOUIN Laurent,<sup>A</sup> NAKATANI Naoki,<sup>B</sup> TSUCHIIZU Masahisa,<sup>C</sup>  
FROMAGER Emmanuel<sup>A</sup>

A) *Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg, Université de Strasbourg, 4 rue  
Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France;*

B) *Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan  
University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan;*

C) *Department of Physics, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan*

Contact: [fromagere@unistra.fr](mailto:fromagere@unistra.fr)

An in-principle-exact (frequency-independent) density-functional embedding technique for model Hamiltonians will be presented. In this approach, which is referred to as *site occupation embedding theory* (SOET)<sup>1</sup>, the density [i.e. the occupation of the atomic sites] is mapped onto an impurity-interacting system rather than the conventional Kohn-Sham non-interacting one. Exact properties of the embedding functional will be presented for the uniform one-dimensional Hubbard model. The construction of local density approximations<sup>23</sup> in this context will also be discussed. Finally, a formal extension of SOET to ab initio Hamiltonians will be presented within natural orbital functional theory (NOFT), thus leading to a combined wavefunction/reduced density matrix functional theory<sup>4</sup>.

---

**MOTS-CLEFS:** density-functional theory, embedding, Hubbard Hamiltonian, natural orbitals

---

<sup>1</sup> E. Fromager, Mol. Phys. 113, 419 (2015).

<sup>2</sup> B. Senjean, M. Tsuchiizu, V. Robert, and E. Fromager, Mol. Phys. 115, 48 (2017).

<sup>3</sup> B. Senjean, N. Nakatani, M. Tsuchiizu, and E. Fromager, Phys. Rev. B 97, 235105 (2018).

<sup>4</sup> B. Senjean, N. Nakatani, and E. Fromager, in preparation (2018).

# PI4 - MODELISATION DE CATALYSEURS HETEROGENES ALUMINOSILICATES EN MILIEU REACTIONNEL : DE LA DFT AU MODELE CINETIQUE

CHIZALLET Céline

*IFP Energies nouvelles – Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize*

Contact: [celine.chizallet@ifpen.fr](mailto:celine.chizallet@ifpen.fr)

Les catalyseurs hétérogènes industriels sont des systèmes complexes. Comprendre leur structure à l'échelle atomique et le rôle des sites actifs en catalyse est un enjeu important. Dans cette présentation, nous montrons l'intérêt de calculs réalisés au niveau de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour accéder à des informations inédites sur la structure des sites actifs de surfaces de catalyseurs complexes, en fonction de l'environnement chimique, afin d'attribuer des caractéristiques spectrales expérimentales, et de quantifier la cinétique de réactions multi-étapes qu'ils catalysent. Des catalyseurs mis en œuvre dans des applications industrielles dans le domaine du raffinage, de la pétrochimie, de la conversion de la biomasse et de la dépollution automobile seront considérés<sup>1</sup>. En particulier, des modèles originaux d'aluminosilicates présentant des défauts (zéolithes désaluminées, surfaces externes de zéolithes, silice-alumine amorphe) ont été développés et leur acidité de Brønsted élucidée<sup>2,3</sup>. Des sites actifs de structure non conventionnelle, différents des sites Si-(OH)-Al pontés présents dans la surface microporeuse des zéolithes cristallines, sont révélés : Al-(H<sub>2</sub>O), silanols pseudo-pontants. Un parallèle est mené avec des études expérimentales pour confirmer par diverses spectroscopies leur existence. La dépendance à l'environnement chimique (température, pression d'eau) de la stabilité et de l'acidité des sites est également investiguée. Leur réactivité en protonation, isomérisation et craquage d'alcène, et en déshydratation d'alcools, est quantifiée<sup>4,5</sup>. Enfin, des données thermodynamiques et cinétique ab initio ont été introduites dans des modèles cinétiques, afin d'accéder à des prédictions de grandeurs macroscopiques grâce à une approche de simulation multi-échelles. La comparaison de ces résultats avec l'acquisition de données catalytiques macroscopiques permet une identification à la fois des sites actifs, des mécanismes et des grandeurs cinétiques associées.

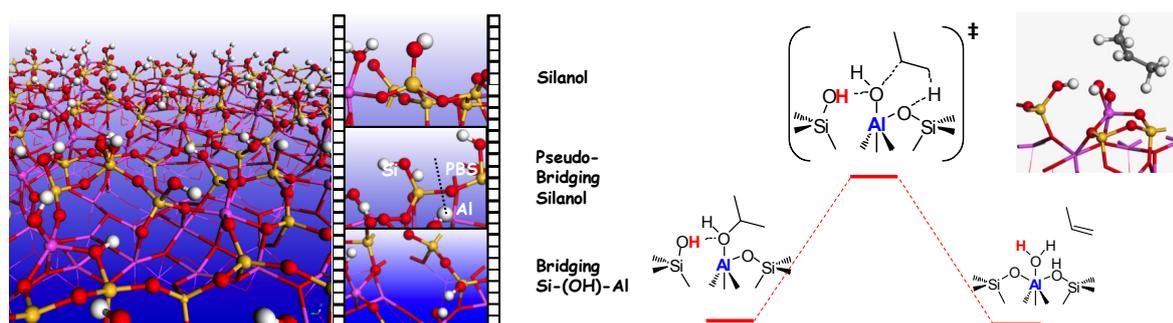


Figure 1. Modèle de silice-alumine amorphe (gauche) et sites actifs, extrait du mécanisme de déshydratation de l'isopropanol sur silanol pseudo-pontant (droite).

**MOTS-CLEFS:** Surface, Catalyse, Modélisation multi-échelle, nanoparticules, aluminosilicates.

<sup>1</sup> C. Chizallet, P. Raybaud, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2797-2813.

<sup>2</sup> C. Chizallet, P. Raybaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2891-2893

<sup>3</sup> J. Rey, P. Raybaud, C. Chizallet, *ChemCatChem* 9 (2017) 2176-2185

<sup>4</sup> F. Leydier, C. Chizallet, D. Costa, P. Raybaud, *J. Catal.* 325 (2015) 35-47

<sup>5</sup> K. Larmier, C. Chizallet, S. Maury, N. Cadran, J. Abboud, A. F. Lamic-Humblot, E. Marceau, H. Lauron-Pernot, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 230-234

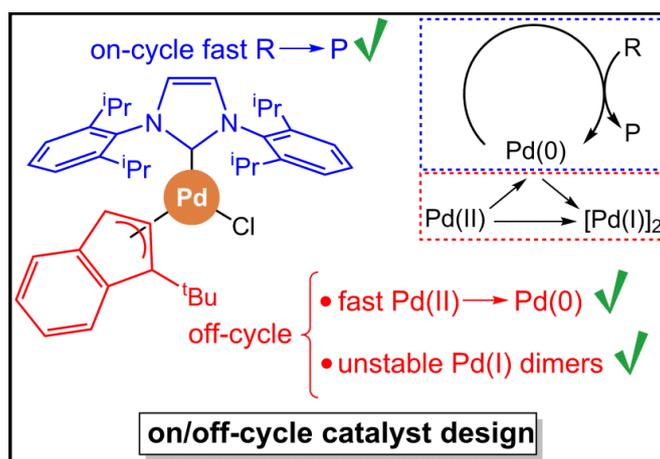
# PI5 - MINIMIZING OFF-CYCLE SPECIES IN THE DESIGN OF NEW CATALYSTS FOR CROSS-COUPLING REACTIONS

**BALCELLS David**

Hylleraas Centre for Quantum Molecular Sciences, Department of Chemistry, University of Oslo,  
Sem Sælends vei 26, 0371 Oslo, Norway

Contact: david.balcells@kjemi.uio.no

This lecture presents an overview on recent computational studies on the off-cycle reactions of Pd- and Ni-catalyzed cross-couplings.<sup>1-5</sup> Reactions entering and leaving the catalytic cycle have been characterized, including deactivation by comproportionation into dimeric species and precatalyst activation by proton-shift (Figure). The understanding of these off-cycle reactions has enabled new catalyst design strategies, including the stereoelectronic fine-tuning of the ligands aimed at maximizing the activation of the precatalyst meanwhile preventing its degradation. Despite several challenges, which concern both experiments (e.g. characterization of transient species) and calculations (e.g. thorough exploration of the potential energy surface), this approach has been applied with success to the optimization of popular catalytic platforms, including NHC–Pd–allyl precatalysts. The development of highly active and robust catalysts based on nickel gave promising results.



**Figure.** Pd catalyst for cross-coupling reactions.

**KEYWORDS:** DFT, Catalysis, Reaction Mechanisms, Transition Metals.

[1] D. P. Hruszkewycz, D. Balcells, L. M. Guard, N. Hazari and M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7300–7316; [2] D. P. Hruszkewycz, M. L. Guard, D. Balcells, N. Feldman, N. Hazari and M. Tilset, *Organometallics* 34 (2015) 381–394; [3] P. R. Melvin, D. Balcells, N. Hazari and A. Nova, *ACS Catal.* 5 (2015) 5596–5606; [4] P. R. Melvin, A. Nova, D. Balcells, W. Dai, N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, H. Shah and M. Tudge, *ACS Catal.* 5 (2015) 3680–3688; [5] M. M. Beromi, A. Nova, D. Balcells, A. M. Brasacchio, G. W. Brudvig, L. M. Guard, N. Hazari and D. J. Vinyard, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 922–936.

## PI6 - DYNAMIQUES DE REACTIONS EN PHASE GAZEUSE ET EN SOLUTION

HARVEY Jeremy<sup>A</sup>

A) Department of Chemistry, KU Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Leuven, Belgique

Contact: [jeremy.harvey@kuleuven.be](mailto:jeremy.harvey@kuleuven.be)

Dans ma présentation, je décrirai des travaux récents dans mon groupe concernant la dynamique de réactions chimiques. D'un côté, nous avons étudié des réactions en phase gazeuse, en particulier l'oxydation du dihydrogène par le cation diatomique  $\text{FeO}^+$ . Cette réaction simple, formant  $\text{Fe}^+ + \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeOH}^+ + \text{H}$ , a déjà été étudiée du point de vue des surfaces de potentiel par plusieurs groupes. Il est bien établi que la réaction implique deux états électroniques caractérisés par des spins différents : un quadruplet, et un sextuplet. Sur base de calculs de structure électronique, nous avons paramétrisé des potentiels quadruplet et sextuplet, et les avons utilisés pour effectuer une étude dynamique avec trajectoires classiques avec changement stochastique de surface de potentiel.<sup>1</sup> Celle-ci a démontré l'importance de chemins réactionnels éloignés du chemin d'énergie minimum.

D'autre part, nous avons étudié la dynamique de réaction en phase liquide, entre autres les réactions d'abstraction d'hydrogène  $\text{CN} + \text{cyclohexane}$  et  $\text{F} + \text{CD}_3\text{CN}$ .<sup>2</sup> Pour pouvoir calculer un nombre suffisant de trajectoires, nous avons, pour ce type d'étude, utilisé la méthode 'empirical valence bond' (EVB) pour décrire les surfaces de potentiel. Un thème important pour les réactions en phase liquide est la compétition entre l'échange d'énergie avec l'environnement et la réactivité,<sup>3</sup> et ce thème sera également discuté.

---

**MOTS-CLEFS:** Dynamique réactionnelle, changement de spin, empirical valence bond.

---

<sup>1</sup> S. Essafi, D. P. Tew and J. N. Harvey, The Dynamics of the Reaction of  $\text{FeO}^+$  and  $\text{H}_2$ : A Model for Inorganic Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), 5790–5794.

<sup>2</sup> G. T. Dunning, D. R. Glowacki, T. J. Preston, S. J. Greaves, G. M. Greetham, I. P. Clark, M. Towrie, J. N. Harvey and A. J. Orr-Ewing, Vibrational relaxation and micro-solvation of DF after F-atom reactions in polar solvents, *Science*, 347 (2015), 530–533; D. R. Glowacki, A. J. Orr-Ewing and J. N. Harvey, Non-equilibrium reaction and relaxation dynamics in a strongly interacting explicit solvent:  $\text{F} + \text{CD}_3\text{CN}$  treated with a parallel multi-state EVB model, *J. Chem. Phys.* 143 (2015), 044120.

<sup>3</sup> S. Essafi and J. N. Harvey, Rates of Molecular Vibrational Energy Transfer in Organic Solutions, *J. Phys. Chem. A*, 122 (2018), 3535–3540.

## PI7 - DYNAMIQUE DES LESIONS DE L'ADN

DUMONT Elise<sup>A</sup>

A) *Laboratoire de Chimie, UMR 5182, ENS de Lyon, 46 allée d'Italie 69364 Lyon Cedex 07, France*

Contact: [elise.dumont@ens-lyon.fr](mailto:elise.dumont@ens-lyon.fr)

Chaque jour, l'ADN de nos cellules subit pas moins de 10,000 réactions chimiques conduisant à son endommagement. Malgré la photostabilité de cette macromolécule et la remarquable sophistication des mécanismes de réparation présents dans les cellules, les nucléobases peuvent être modifiées pour donner lieu à plus de 70 lésions qui ont chacune été identifiées au niveau cellulaire, principalement par spectrométrie de masse. La chimie mise en jeu lors de ces réactions implique notamment des radicaux, des états excités, et/ou des sensibilisants auxquels nous sommes quotidiennement exposés. Elle reste malgré tout mal comprise car difficile à explorer aussi bien expérimentalement que théoriquement.

Dans ce contexte, je montrerai que les simulations de dynamique moléculaires tout-atomes et hybrides (QM/MM-MD) permettent de sonder les mécanismes de formation, l'impact structural d'une ou plusieurs lésion(s), et les interactions potentielles avec les enzymes de réparation. Je discuterai notamment de l'importance de l'environnement biologique sur la réactivité de l'ADN, mais aussi sur la réorganisation structurale induite lors de son endommagement (hélice, puis nucléosome). Grâce à nos simulations, nous sommes capables de proposer des structures permettant de rendre compte de données expérimentales, telles que des taux de réparation, effet de séquences, ou encore des taux de formation de lésion complexes.

Tandis que l'ADN canonique/non lésé a été intensivement étudié pour sa photochimie<sup>1</sup> et sa dynamique<sup>2</sup>, nos simulations posent la question de la validité du champ de force pour l'ADN lésé. L'enjeu d'une description fidèle de ces lésions est de pouvoir mettre en place un véritable screening pour les lésions combinatoires les plus génotoxiques pour pouvoir ouvrir de nombreuses perspectives dans les domaines de la biologie et de la médecine, notamment dans le cadre du développement de thérapies contre le cancer.

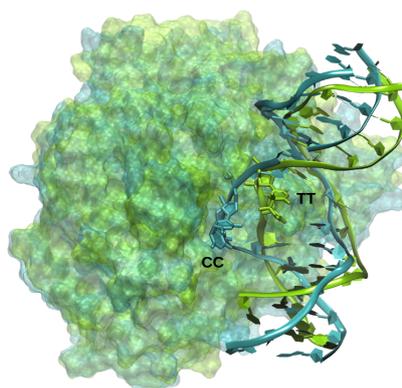


Figure 1. Superposition du complexe DDB2/DNA pour deux photodimères TT vs. CC.

---

**MOTS-CLEFS:** dynamique moléculaire, QM/MM, DNA, protéines, (photo)lésions.

<sup>1</sup> G. Groenhof, L. V. Schäfer, M. Boggio-Pasqua, M. Goette, H. Grubmüller, M. A. Robb *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6812–6819.

<sup>2</sup> M. Pasi., R. Lavery *Nucl. Acids Res.* 44 (2016) 5450-5456.

## PI8 - ÉTATS EXCITÉS IONIQUES : L'ALTERNATIVE VALENCE BOND

**BRAÏDA** Benoît,<sup>A</sup> **HIBERTY** Philippe,<sup>B</sup> **CHEN** Zhenhua,<sup>C</sup> **WU** Wei<sup>C</sup>

A) *Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France;* B) *Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France;* C) *iChEM, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, Chine.*

Contact: [benoit.braida@sorbonne-universite.fr](mailto:benoit.braida@sorbonne-universite.fr)

Le calcul précis d'énergies d'excitation nécessite une prise en compte équilibrée de la corrélation électronique pour l'état fondamental et les différents états excités étudiés, et l'on a par conséquent généralement recours à des méthodes multi-références de très haut niveau. Au cours de cet exposé, il sera montré à travers quelques exemples que la théorie Valence Bond (VB) peut constituer une alternative aux approches plus conventionnelles, les méthodes VB *ab initio* modernes pouvant se montrer capables de calculer précisément des énergies d'excitations via des fonctions d'ondes en outre très compactes. Ces fonctions d'ondes VB sont de plus directement lisibles en termes de structures chimiques, et elles permettent ainsi également d'accéder directement à une interprétation de la nature des états électroniques excités. L'accent sera mis sur les états excités dits « ioniques » de l'éthylène (état V), de l'ozone et du dioxyde de soufre (états  $1^1B_2$ ), particulièrement difficiles à décrire avec les méthodes post-Hartree-Fock.

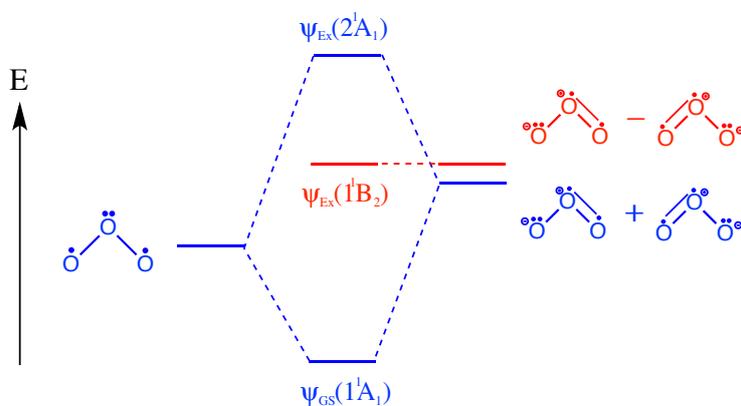


Figure 1. Diagramme d'interaction de structures VB de l'Ozone

**MOTS-CLEFS:** Valence Bond, Structure électronique, Liaison chimique, Etats excités, Ozone.

## PI9 - ETATS DE SPIN ET REACTIVITE REDOX DE METAUX DE TRANSITION : MODELISATION PAR DFT DE MECANISMES DE CATALYSE OXYDATIVE

CASTRO Ludovic,<sup>A</sup> PATRA Ranjan,<sup>B,C</sup> SENTHILNATHAN Dhurairajan,<sup>A,D</sup> BARILONE Jessica,<sup>A,C</sup>  
LATOUR Jean-Marc,<sup>C</sup> MALDIVI Pascale<sup>A</sup>

A) SYMMES (UMR 5819), INAC, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 France; B) Department of Chemistry, Panjab University, Chandigarh, India; C) LCBM (UMR 5249), BIG, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 France; D) Center for Computational Chemistry, PRIST University, Thanjavur, India

Contact: [pascale.maldivi@cea.fr](mailto:pascale.maldivi@cea.fr)

Les métaux de transition 3d en catalyse rédox sont ubiquitaires, que ce soit comme centre actif dans les métalloenzymes ou comme catalyseur de synthèse. Mais la réactivité très riche des complexes de métaux de la première ligne s'accompagne d'une grande complexité dans leur modélisation, due à l'existence d'états de spin proches en énergie. Les relations entre états de spin et réactivité ont été mis en évidence par S. Shaik dans le cas du CpdI du P450,<sup>1</sup> avec la description de la « two-state reactivity » (TSR) pour le site actif Fe<sup>IV</sup>=O qui transfère l'oxygène à divers substrats. Depuis, de très nombreux systèmes à haut degré d'oxydation du fer (III à V) ont été étudiés pour le transfert d'atome d'oxygène ou de groupe azoté, et leur modélisation par des méthodes ab initio ou DFT a permis de généraliser ces liens entre états de spin et mécanismes réactionnels.<sup>2</sup>

Nous décrivons ici la modélisation de complexes de Fe<sup>IV</sup> ou Fe<sup>V</sup> actifs pour le transfert d'un groupe azoté nitrène (voir exemple fig. 1). Dans de telles problématiques, l'utilisation de la DFT nécessite d'être particulièrement précautionneux dans le choix des conditions de calcul, compte-tenu des difficultés bien connues pour décrire les états de spin. L'apport des études de spectroscopies du fer a été essentiel et a permis de décrire avec précision les états de spin des espèces actives.<sup>3</sup>

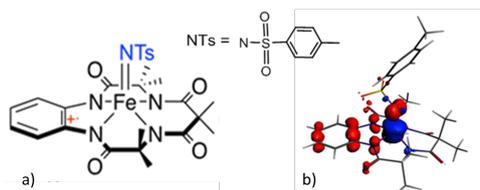


Figure 1. (a) Exemple de complexe Fe<sup>V</sup>-nitrène; (b) densité de spin calculée (B3LYP).

Sur cette base, les mécanismes réactionnels modélisés par DFT sur les différentes surfaces de spin donnent des informations cohérentes avec l'expérience.<sup>4</sup> En particulier, on retrouve le comportement de TSR dans ces transferts de nitrène. De plus la modélisation permet d'extraire des paramètres-clé pour la catalyse ouvrant la voie au design *in silico*.<sup>5</sup> Ces études montrent aussi clairement la nécessité absolue d'avoir, en préalable aux calculs DFT, des données expérimentales.

**MOTS-CLEFS:** DFT, états de spin, catalyse oxydative, fer.

<sup>1</sup> S. Shaik, H. Hirao, and D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* (2007) 40, 532–542

<sup>2</sup> S. Ye, C.-Y. Geng, S. Shaik and F. Neese, *PCCP* 15 (2013) 8017-8030; S. Kumar, A. S. Faponle, P. Barman, A. K. Vardhaman, C. V. Sastri, D. Kumar, and S. P. de Visser, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17102–17115.

<sup>3</sup> E. Gouré, F. Avenier, P. Dubourdeaux, O. Sénèque, F. Albrieux, C. Lebrun, M. Clémancey, P. Maldivi, and J.-M. Latour, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 53 (2014) 1580–1584; E. Gouré, D. Senthilnathan, G. Coin, F. Albrieux, F. Avenier, P. Dubourdeaux, C. Lebrun, P. Maldivi, and Jean-Marc Latour, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 56 (2017) 4305–4309; S. Hong, X. Lu, Y.-M. Lee, M. Seo, T. Ohta, T. Ogura, M. Clémancey, P. Maldivi, J.-M. Latour, R. Sarangi, and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14372-14375;

<sup>4</sup> R. Patra, G. Coin, L. Castro, P. Dubourdeaux, M. Clémancey, J. Pécaut, C. Lebrun, P. Maldivi and J.-M. Latour, *Cat. Sci. Technol.* 7 (2017) 4388–4400.

# PI10 - LANTHANIDE-BASED SMMs: FROM MOLECULAR PROPERTIES TO SURFACE GRAFTING EXPLOITING MULTI-LEVEL *AB INITIO* TECHNIQUES

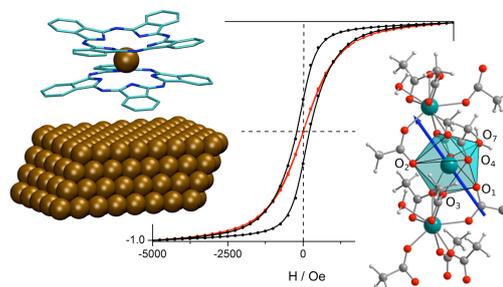
FERNANDEZ GARCIA Guglielmo,<sup>A,B</sup> TOTTI Federico,<sup>A</sup> LE GUENNIC Boris<sup>B</sup>

A) Laboratory of Molecular Magnetism (LaMM), Università degli studi di Firenze, INSTM unit, Via della Iastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino, Italy; B) Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, 35000 Rennes, France

Contact: [guglielmo.fernandezgarcia@unifi.it](mailto:guglielmo.fernandezgarcia@unifi.it)

Complexes containing trivalent lanthanide ions are of great interest in molecular magnetism and, in particular, they can give rise to the so-called Single Molecule Magnet (SMM) behaviour. This effect is characterized by a slow relaxation rate of the magnetization and in the opening of an hysteresis cycle, below a given blocking temperature<sup>1</sup>. Apart from the electronic requirements needed to achieve this effect, a pivotal role in the definition of the magnetic properties is played also by all the interactions that involves the compound as multifunctionality of the ligands, nuclearity of the metal complex and adsorption on a surface. These magnetic molecular systems are at the cutting-edge in the design of novel materials in surface science (as spintronics devices<sup>2</sup>), but, before their potential use, a deeper understanding of their magnetic properties is needed. In Ln-based complexes, these features originate from the subtle interplay between the Spin-Orbit coupling and the crystal field interaction created by the ligands<sup>3</sup>. Due to these peculiarities, a complete magneto-structural picture is still lacking and only few rules to design SMMs exist<sup>4</sup>. From a computational point of view, this electronic structure requires wavefunction-based methods, as SA-CASSCF/SI-SO (State Averaged-Complete Active Space Self Consistent Field/State Interaction-Spin Orbit coupling). When studying effects on a scale larger than the single molecule, as the interaction with a surface, such level of theory is not applicable and it is necessary to adopt a multiscale combined approach of different computational techniques, as periodic DFT (pDFT) and CASSCF calculations. With this in mind, we present here three different cases in which the magnetic properties of a single Ln(III) ion are perturbed by i) the presence of other magnetic centers in the molecule (a rare cubane structure), ii) the presence of an extended network of interactions (a MetallOrganic Framework) and iii) the physisorption on different surfaces (the archetypical TbPc<sub>2</sub> complex on Au(111) and on graphene). In doing so, we will put particular attention at the comparison between the results of the calculations and experimental data, when available.

Figure 1. The archetypical TbPc<sub>2</sub> complex on Au(111) (on the left), an experimental hysteresis cycle (in the center) and a Dy(III)-based MOF (on the right)



**MOTS-CLEFS:** molecular magnetism, lanthanides, surface chemistry.

<sup>1</sup> R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature*, 365 (1993), 6442, 141–143

<sup>2</sup> A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Nat. Mater.*, 4 (2005), 4, 335–339

<sup>3</sup> S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015), 19, 6655–6669

<sup>4</sup> J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2 (2011), 11, 2078–2086



CONFÉRENCES

INVITÉES

# I1 - DEVELOPPEMENTS DE CHAMPS DE FORCES POLARISABLES POUR LA DYNAMIQUE ET LA SPECTROSCOPIE DE NANO-GOUTTES D'EAU CONTENANT DES IONS

CLAVAGUÉRA Carine<sup>A</sup>

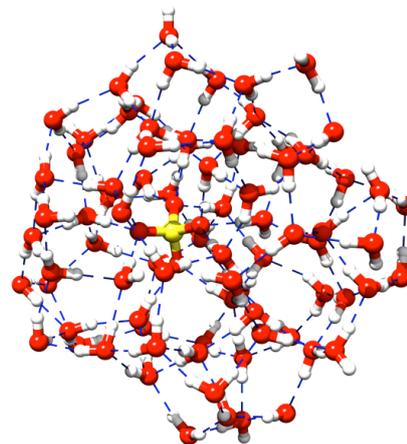
A) *Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405, Orsay, France.*

Contact: [carine.clavaguera@u-psud.fr](mailto:carine.clavaguera@u-psud.fr)

Les ions hydratés jouent un rôle important dans le milieu biologique comme dans l'environnement. Par exemple, on peut citer le rôle des cations métalliques ou de l'ion sulfate. Depuis plusieurs années, nous cherchons à comprendre la perturbation exercée par un ion sur le réseau de liaisons hydrogène de l'eau dans des nano-gouttes en associant données expérimentales de spectroscopie et simulations de dynamique moléculaire classique<sup>1</sup>.

Je présenterai une stratégie de modélisation basée sur des extensions du champ de forces polarisable AMOEBA<sup>2</sup> et des simulations de dynamique moléculaire classique. Tout d'abord, un modèle de charges atomiques fluctuantes a été introduit pour l'eau afin permettre plus de flexibilité de la structure intramoléculaire des molécules le long de la dynamique. Ces fluctuations dans les interactions non liées améliorent la description du réseau de liaisons hydrogène et par conséquent, la réponse spectroscopique<sup>3</sup>. Les spectres d'absorption infrarouge sont obtenus à température finie à partir de trajectoires de dynamique moléculaire classique et nécessitent un échantillonnage extensif. De plus, la méthode de « Driven Molecular Dynamics » a été implémentée afin d'attribuer les modes de vibration en incluant leurs couplages et anharmonicités<sup>4</sup>.

Des exemples seront présentés pour différents ions dans des gouttes d'eau de plusieurs tailles en comparaison avec des spectres expérimentaux. En particulier, la méthodologie utilisée permet de rendre compte des déplacements en fréquence des modes d'élongation O-H présents à la surface de la nano-goutte.



---

**MOTS-CLEFS:** champs de forces polarisables, dynamique moléculaire classique, spectroscopie infrarouge, nano-gouttes d'eau

---

<sup>1</sup> Thauay, F.; Hassan, A. A.; Cooper, R. J.; Williams, E. R.; Clavaguéra, C.; Ohanessian, G. *Int. J. Mass Spectrom.* 2017, 418, 15–23.

<sup>2</sup> Ren, P.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 5933–5947.

<sup>3</sup> Thauay, F.; Jana, C.; Clavaguéra, C.; Ohanessian, G. *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 832–842.

<sup>4</sup> Thauay, F.; Dognon, J.-P.; Ohanessian, G.; Clavaguera, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 25968–25977.

## 12 - REPONSE OPTIQUE NON LINEAIRE DE COUCHES AUTO-ASSEMBLEES PHOTO-COMMUTABLES

TONNELÉ Claire,<sup>A</sup> PIELAK Kornelia,<sup>A,B</sup> DEVIERS Jean,<sup>A</sup> MUCCIOLI Luca,<sup>C</sup> CHAMPAGNE Benoît,<sup>B</sup> CASTET Frédéric<sup>A</sup>

A) Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR CNRS 5255), Université de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France; B) Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale, Département de Chimie, Namur Institute of Structured Matter, Université de Namur, Belgique; C) Department of Industrial Chemistry "Toso Montanari", Université de Bologne, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologne, Italie.

Contact: [claire.tonnele@u-bordeaux.fr](mailto:claire.tonnele@u-bordeaux.fr)

Dans la course à la miniaturisation de supports de stockage aux capacités toujours plus importantes, les matériaux organiques font figure de candidats prometteurs pour l'élaboration d'une nouvelle génération de mémoires optiques, compte tenu de leur faible coût de synthèse par des voies respectant les exigences environnementales, de la possibilité quasi infinie de moduler leur propriétés par modifications chimiques et de la possibilité de les déposer sur des supports souples sous la forme de monocouches. Parmi eux, les matériaux photochromes pouvant commuter de manière réversible entre deux états sous l'action d'un stimulus lumineux en associant une variation importante de leur réponse optique non linéaire (ONL) présentent un intérêt particulier pour l'élaboration de dispositifs nanométriques (Figure 1b). En effet, l'exploitation de la réponse ONL de ces matériaux permet de lire l'information stockée à une longueur d'onde différente de celle entraînant le changement d'état, et ainsi éviter la destruction des données lors du processus de lecture (Figure 1a). L'élaboration rationnelle de monocouches auto-assemblées (SAMs) s'impose comme une approche de choix pour l'intégration contrôlée de ces molécules dans des dispositifs.

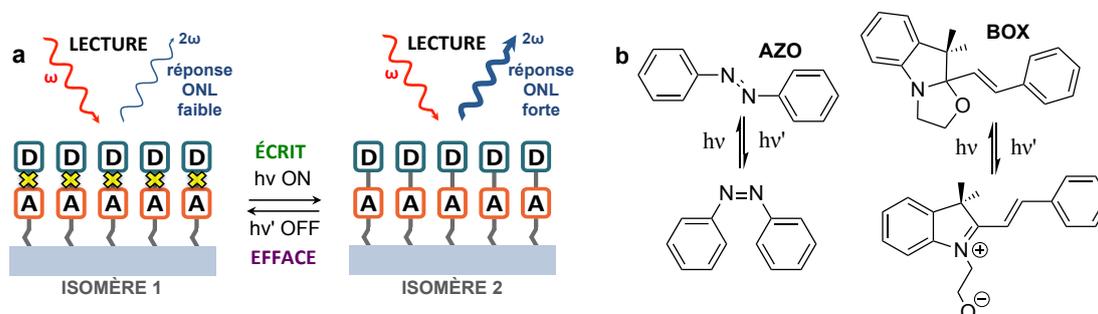


Figure 1. a) Représentation schématique du fonctionnement d'un dispositif mémoire basé sur l'ONL (stockage de l'information par lumière visible, lecture par infra-rouge. D et A sont des substituants chimiques électro-donneurs et électro-accepteurs, respectivement, dont la communication par transfert de charge est altérée lors de la commutation). b) exemple de molécules photochromes présentant des contrastes ONL importants lors de la commutation

Le contrôle de l'organisation supramoléculaire étant un élément clé de la modulation de la réponse ONL de la couche, une approche combinée MD/QM a été utilisée afin d'obtenir une description détaillée de la morphologie d'un système composé de dérivés indolino-oxazolidines (BOX, Figure 1b) et évaluer sa réponse ONL. Ces simulations nous ont permis de mettre en évidence la conservation du contraste malgré le désordre présent dans la couche, mais aussi de corrélérer réponse ONL et modifications structurales, ouvrant la voie à l'optimisation rationnelle de ces systèmes.

**MOTS-CLEFS:** Couche auto-assemblée, réponse ONL, MD, DFT

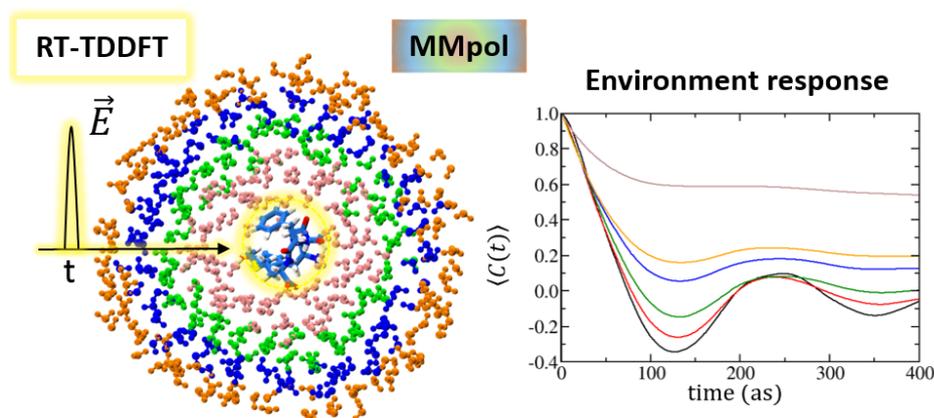
## 13 - SIMULATION DE LA DYNAMIQUE ÉLECTRONIQUE DANS DES ENVIRONNEMENTS POLARISABLES

WU Xiaojing,<sup>A</sup> TEULER Jean-Marie,<sup>A</sup> CAILLIEZ Fabien,<sup>A</sup> CLAVAGUÉRA Carine,<sup>A</sup> ALVAREZ-IBARRA Aurelio,<sup>A</sup> SALAHUB Dennis,<sup>B,C</sup> DE LA LANDE Aurélien<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Chimie Physique, CNRS – Université Paris-Saclay, 15 avenue Jean Perrin, 91405, Orsay, CEDEX, France ; B) Department of Chemistry, Centre for Molecular Simulation, Institute for Quantum Science and Technology and Quantum Alberta, University of Calgary, 2500 University Drive NW, Calgary, Alberta, Canada T2N 1N4 ; C) College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, No. 100 Lian Hua Street, High-Tech Development Zone, Zhengzhou, 450001, P.R. China

Contact: [dsalahub@ucalgary.ca](mailto:dsalahub@ucalgary.ca)

Nous proposons une méthodologie pour simuler la dynamique électronique à l'échelle attoseconde de systèmes moléculaires de grande taille. Notre approche est basée sur une combinaison de la méthode « Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory » (RT-TDDFT) avec la mécanique moléculaire polarisable (MMPol), dans le cadre du modèle charge ponctuelles-dipôles de l'induction électrostatique. Nous avons implémenté cette méthodologie dans le logiciel deMon2k, logiciel qui dépend étroitement des densités électroniques exprimées dans une base de fonctions auxiliaires. Dans le cadre de simulations RT-TDDFT/MMPol, les densités fittées permettent une dramatique réduction du coût des calculs sur trois fronts i) le potentiel de Kohn-Sham, ii) le champ électrique créé par le nuage (fluctuant) électronique, ce qui entre en compte dans l'interaction QM/MM, et iii) l'analyse de la densité fluctuante on-the-fly. Les conditions d'utilisation des densités fittées ont été déterminées pour que la précision des calculs ne soit pas mise en péril. Les résultats sont très encourageants, à la fois pour les calculs stationnaires et les calculs dépendants du temps. Nous présentons les spectres d'absorption d'un colorant en phase gazeuse, obtenus dans l'eau non-polarisable et dans l'eau polarisable. De plus, notre méthode a été utilisée pour analyser la réponse dépendante des distances de l'environnement d'un peptide perturbé par un champ électrique. Différents mécanismes de réponse ont été identifiés. Nous avons montré que l'induction sur les sites MM permet à l'énergie d'excès d'être dissipée de la région QM vers l'environnement. À cet égard la première couche de solvation joue un rôle essentiel. Finalement, les effets de retard ont été examinés pour deux situations, i) le peptide dans un environnement polarisable susmentionné et ii) la radiation d'une molécule par des projectiles chargés à des vitesses relativistes.



**MOTS-CLEFS:** RT-TDDFT/MMPol, dynamique électronique, réponse de l'environnement, irradiation de molécules

## 14 - DEVELOPPEMENTS RECENTS DE METHODES DFTB/MM POUR L'ETUDE DE DIFFERENTS TRANSFERTS DANS DES PROTEINES

GILLET Natacha,<sup>A</sup> HOLUB Daniel,<sup>A</sup> BOLD Beatrix,<sup>A</sup> Elstner Marcus<sup>A</sup>

A) *Theoretical Chemical Biology, Institute of Physical Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology, Kaiserstr 12, 76131 Karlsruhe, Allemagne.*

Contact: [natacha.gillet@kit.edu](mailto:natacha.gillet@kit.edu)

Depuis plusieurs décennies, les méthodes couplées quantiques/classiques (QM/MM) ont prouvé leur pertinence dans l'étude de la réactivité de nombreuses protéines. Le traitement quantique de la partie réactive autorise la modification de la densité électronique et donc la modélisation de transfert de charge, d'excitation ou de réarrangement des liaisons chimiques. La partie classique permet quant à elle une prise en compte de l'environnement autour du site actif. Ces approches restent toutefois limitées par le coût du calcul quantique. De fait, de nombreux protocoles emploient des approches semi-empiriques (AM1, PM6, DFTB...) afin d'atteindre des échelles de temps de plusieurs dizaines de nanosecondes pour une meilleure description de l'espace conformationnel de la protéine.

Dans notre groupe, nous développons des approches DFTB<sup>1</sup> et DFTB/MM afin de décrire différents phénomènes biologiques tels que les transferts d'électrons, de protons ou encore d'excitons. Nous avons développé une approche Fragment-orbital-DFTB/MM<sup>2</sup> dédiée à l'étude de transferts de charge, que ce soit par la détermination des paramètres d'énergie libre et de couplages électroniques ou par l'étude non-biaisée de la propagation de la charge le long d'une chaîne d'acides aminés aromatiques. Nous illustrerons cette approche par des exemples issus de nos travaux sur les photolyases<sup>3</sup> ou la ribonucléotide réductase. Nous montrerons également nos résultats concernant des transferts de protons entre deux partenaires ou le long d'une chaîne de molécules d'eau. Enfin, grâce au récent développement de la DFTB incluant une correction à longue distance,<sup>4</sup> nous nous intéressons dorénavant aux transferts d'excitons dans des protéines photosensibles.

---

**MOTS-CLEFS:** DFTB/MM, Protéines, transfert de charge/proton/excitons

<sup>1</sup> M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 7260.

<sup>2</sup> T. Kubar and M. Elstner, *J. R. Soc. Interface*, 10 (2013) 20130415–20130415.

<sup>3</sup> D. Holub, H. Ma, N. Krauß, T. Lamparter, M. Elstner and N. Gillet, *Chem. Sci.*, 9 (2018) 1259–1272.

<sup>4</sup> J. J. Kranz, M. Elstner, B. Aradi, T. Frauenheim, V. Lutsker, A. D. Garcia and T. A. Niehaus, *J. Chem. Theory Comput.*, 13 (2017) 1737–1747.

## 15 - DEVELOPMENTS IN SEMISTOCHASTIC SELECTED CI ALGORITHMS: RELATIVISTIC EFFECTS AND MRPT

**MUSSARD Bastien**; SHARMA Sandeep

*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, États-Unis*

Contact: [bastien.mussard@colorado.edu](mailto:bastien.mussard@colorado.edu)

Modern electronic structure theory has a crucial role to play in various domains of active research, for example in understanding biological processes involving transition metals, or in helping the design of efficient energy storage and energy conversion materials.

The description of these systems is challenging even for state-of-the-art models of electronic structure but promising leads are developed by the community, such as the use of **hybrid semistochastic methods** like “SHCI”<sup>1</sup>.

I will present recent developments around SHCI, such as

- the one-step variational treatment of **electron correlation and relativistic effects** on an equal footing with large active spaces<sup>2</sup>.
- the efficient **fully internally contracted** implementation up to third order of the newly-introduced multi-reference perturbation theory called “**MRLCC**”<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> S. Sharma, A. A. Holmes, G. Jeanmairet, A. Alavi, C. J. Umrigar, *JCTC* 13 (2017) 1595.

<sup>2</sup> B. Mussard, S. Sharma, *JCTC* 154 (2018) 154.

<sup>3</sup> G. Jeanmairet, S. Sharma, A. Alavi, *JCP* 146 (2017) 044107.

## I6 - FAIRE ET DEFAIRE L'EXCITON DANS LES PEROVSKITES HALOGENEES EN COUCHE

**KEPENEKIAN** Mikael,<sup>A</sup> **TRAORE** Boubacar,<sup>A</sup> **BLANCON** Jean-Christophe,<sup>B</sup>  **TSAI** Hsinhan,<sup>B</sup> **NIE** Wanyi,<sup>B</sup> **STOUMPOS** Constantin,<sup>C</sup> **PEDESSEAU** Laurent,<sup>D</sup> **KATAN** Claudine,<sup>A</sup> **TRETIK** Sergei,<sup>B</sup> **KANATZIDIS** Mercouri,<sup>C</sup> **EVEN** Jacky,<sup>D</sup> **MOHITE** Aditya<sup>B</sup>

A) Univ Rennes, ENSCR, INSA Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France; B) Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, United States; C) Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, United States; D) Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, Institut FOTON – UMR 6082, F-35000 Rennes, France.

Contact: [mikael.kepenekian@univ-rennes1.fr](mailto:mikael.kepenekian@univ-rennes1.fr)

Parmi les pérovskites halogénées hybrides organiques-inorganiques, les structures en couches<sup>1</sup> (2D) étaient le sujet d'étude principal avant l'émergence des structures tridimensionnelles (3D) et de leur succès dans le photovoltaïque. Récemment, les pérovskites 2D ont offert une alternative stable à l'utilisation des 3D dans les cellules solaires<sup>2</sup> et sont toujours populaires pour la conception de dispositifs pour l'émission de lumière. Ces performances variées s'avèrent liées à un mécanisme extrêmement efficace de dissociation de l'exciton via des états de surfaces caractérisés sur des couches minces et des monocristaux.<sup>3</sup>

Les pérovskites 2D présentent des propriétés intrigantes dues aux confinements quantique et diélectrique imposés par la couche organique située de part et d'autre du cœur inorganique. Les approches théoriques ont permis de rationaliser ces phénomènes (exciton, effet Rashba, etc.).<sup>4</sup> Ici, on présentera la rationalisation du comportement excitonique de pérovskites en couche ainsi que l'émergence des états de bords sur la base d'une étude couplée spectroscopie/théorie.<sup>5</sup>

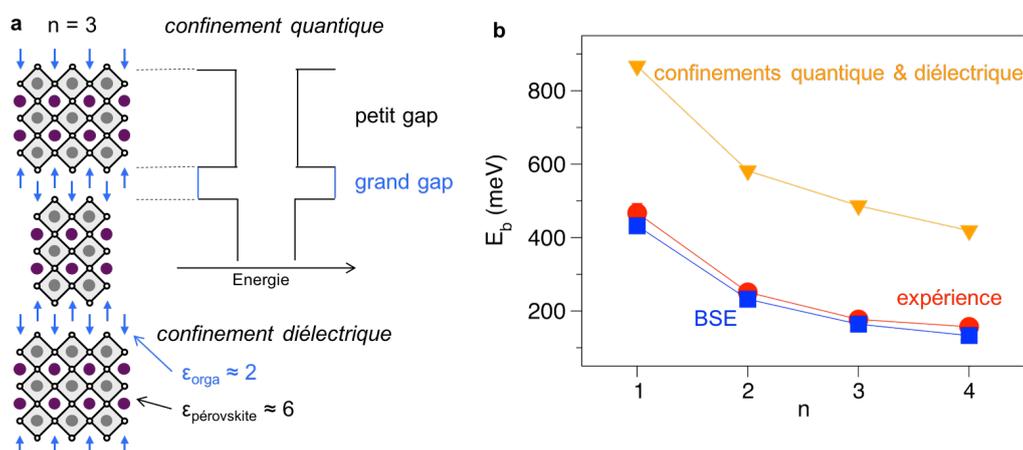


Figure. (a) Schéma d'une pérovskite 2D et des phénomènes de confinement. (b) Énergies de liaison de l'exciton pour différentes largeurs de couches inorganiques évaluées par spectroscopie, et différents modèles excitoniques.

**MOTS-CLEFS:** Pérovskites halogénées, composés en couche, exciton, semi-empirique.

<sup>1</sup> L. Pedesseau, M.K. *et al.*, *ACS Nano* 10 (2016) 9776.

<sup>2</sup> H. Tsai *et al.*, *Nature* 536 (2016) 312.

<sup>3</sup> J.-C. Blancon, M.K. *et al.*, *Science* 355 (2017) 1288.

<sup>4</sup> M. Kepenekian *et al.*, *ACS Nano* 12 (2015) 11557. D. Saponi, M.K. *et al.*, *Nanoscale* 8 (2016), 6369. M. D. Smith, M.K. *et al.*, *Chem. Sci.* 8 (2017), 1960. B. Traore, M.K. *et al.*, *ACS Nano* 12 (2018), 3321.

<sup>5</sup> J.-C. Blancon, M.K. *et al.*, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2254.

## 17 - MODELISATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE POUR LA MAITRISE DES RISQUES INDUSTRIELS

FAYET Guillaume<sup>A</sup>; ROTUREAU Patricia<sup>A</sup>

A) *Direction des Risques Accidentels, INERIS, Parc Technologique Alata, Verneuil-en-Halatte, France.*

Contact: [guillaume.fayet@ineris.fr](mailto:guillaume.fayet@ineris.fr)

L'INERIS est un expert de l'évaluation et de la maîtrise des risques associés aux substances chimiques et aux procédés industriels. En complément des outils expérimentaux traditionnels pour la caractérisation des substances et réactions chimiques dangereuses, des approches numériques originales ont été développées depuis une dizaine d'années à la Direction des Risques Accidentels sur la base d'outils de chimie théorique pour prédire les propriétés physico-chimiques dangereuses des substances et pour clarifier les mécanismes mis en jeu dans les réactions chimiques dangereuses telles que les décompositions explosives ou les incompatibilités chimiques.

Des relations quantitatives structure-propriété (QSPR) sont ainsi développées pour prédire les dangers physiques de substances sur la base de la connaissance de leur seule structure moléculaire caractérisée par des descripteurs moléculaires notamment issus de chimie quantique. Ils peuvent être utilisés dans un contexte réglementaire tel que REACH s'ils satisfont aux principes de validation proposés par l'OCDE<sup>1</sup>. Ils sont également employés comme outil de criblage pour aider au choix des substances à mettre en œuvre dans des procédés ou dans les premières étapes de développement de nouveaux produits. En effet, ils permettent d'identifier des composés présentant à la fois des propriétés applicatives ciblées et des dangers limités, avant même leur synthèse. Leur utilisation est ainsi très intéressante pour aider à la substitution de produits. Des modèles QSPR sont développés pour une diversité de propriétés (notamment l'inflammabilité, la stabilité thermique et l'explosivité) et différentes familles de composés purs (ex : composés nitrés, peroxydes organiques, solvants organiques)<sup>2</sup>. Ils sont également aujourd'hui développés pour des mélanges, en particulier pour évaluer leur inflammabilité qui peut être, dans certains cas, plus importante que pour les produits purs qui les constituent<sup>3</sup>.

Pour caractériser les mécanismes moléculaires mis en jeu dans les réactions chimiques dangereuses, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est utilisée afin d'identifier les mécanismes élémentaires intervenant dans les processus de réactivité complexes mis en jeu dans les scénarios accidentels tels que les décompositions dangereuses ou les incompatibilités chimiques. Par exemple, la peroxydation subie par certains produits chimiques au cours du temps a été étudiée à l'aide de cette approche pour caractériser les mécanismes de décomposition amenant à la formation d'espèce instables (des peroxydes organiques) au cours de leur vieillissement et pour identifier les meilleurs inhibiteurs ainsi que leurs modes d'action<sup>4</sup>. Cette approche permet également d'accéder aux mécanismes mis en jeu dans les incompatibilités chimiques, telles que celles du nitrate d'ammonium (que l'on retrouve à la fois dans les engrais et dans des explosifs), en particulier avec des produits chlorés tels que le DCCNa, potentiellement impliqué dans l'accident de Toulouse en septembre 2001<sup>5</sup>.

---

**MOTS-CLEFS:** Dangers physiques ; réactions chimiques dangereuses ; modèles QSPR ; DFT.

---

<sup>1</sup> J. C. Dearden, P. Rotureau, G. Fayet, SAR QSAR Environ. Res. 24 (2013) 279.

<sup>2</sup> C. Nieto-Draghi, G. Fayet, B. Creton, X. Rozanska, P. Rotureau, J.C. de Hemptinne, P. Ungerer, B. Rousseau, C. Adamo, Chem. Rev. 115 (2015) 13093.

<sup>3</sup> T. Gaudin, P. Rotureau, G. Fayet, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 6596.

<sup>4</sup> S. Di Tommaso, P. Rotureau, W. Benaissa, P. Gruez, C. Adamo, Energy Fuels 28 (2014) 2821.

<sup>5</sup> S. Cagnina, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 13920.

# 18 - AMELIORER LE TAUX DE CROISEMENT INTER-SYSTEME INVERSE DANS LES EMETTEURS DE FLUORESCENCE RETARDEE ACTIVEE THERMIQUEMENT : UNE HISTOIRE DE COUPLAGES SPIN-VIBRONIQUES

ENG Julien,<sup>A</sup> PENFOLD Thomas J.<sup>A</sup>

A) Chemistry, School of Natural and Environmental Sciences, Newcastle University, Newcastle Upon Tyne NE1 7RU, Newcastle Upon Tyne, Royaume-Uni.

Contact: [julien.eng@newcastle.ac.uk](mailto:julien.eng@newcastle.ac.uk)

Les LEDs (light emitting diodes) organiques offrent une grande variété d'applications dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage. Après excitation électrique, 25 % de la population se retrouve dans un état excité singulet pouvant émettre, alors que les 75 % restant de la population seront piégés dans un état triplet sombre, réduisant ainsi considérablement l'efficacité du composant.<sup>1</sup>

Le processus de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) a été au cœur de nombreuses études ces dernières années, en tant qu'alternative à l'utilisation de métaux coûteux. Ce processus consiste en un croisement inter-système inverse activé thermiquement (rISC), d'un état triplet vers un état singulet plus haut en énergie.

Afin d'obtenir un rapide rISC, il est nécessaire de minimiser l'écart en énergie entre le singulet et le triplet. C'est pour cela que les efforts se sont portés vers l'élaboration de systèmes présentant des états à transfert de charge bas en énergie. Cependant, de part de leur nature semblable, le singulet et le triplet les plus bas en énergie ne seront que faiblement couplés, rendant le mécanisme de TADF impliquant un couplage direct entre le singulet et le triplet très peu probable. Des mécanismes plus complexes et impliquant des états électroniques plus haut en énergies, servant d'intermédiaires ont été proposés et soulignent l'importance du couplage spin-orbite et des couplages vibroniques.<sup>23</sup>

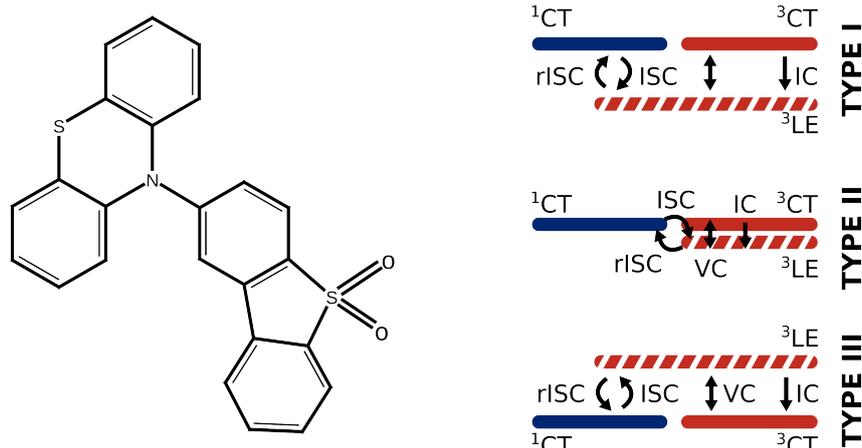


Figure 1 Gauche : Exemple de molécule à transfert de charge. Droite : Mécanisme TADF à trois états.

<sup>1</sup> F.B. Dias, T.J. Penfold and A.P. Monkman, *Methods and Appl. Fluoresc.* 5 (2017) 012001

<sup>2</sup> J. Gibson, A.P. Monkman and T.J. Penfold, *ChemPhysChem* 17 (2016) 2956-2961

<sup>3</sup> M.K. Etherington, F. Franchello, J. Gibson, T. Northey, J. Santos, J.S. Ward, F. Higginbotham, P. Data, A. Kurowska, P.L. Dos Santos, D.R. Graves, A.S. Batsanov, F.B. Dias, M.R. Bryce, T.J. Penfold and A.P. Monkman, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13680

## 19 - MOLECULAR MODELING OF ANTIMICROBIAL SURFACES FOR MEDICAL DEVICES

TOUZEAU Jérémy,<sup>A</sup> SEYDOU Mahamadou,<sup>A</sup> MUTSCHLER Angela,<sup>B</sup> LAVALLE Philippe,<sup>B</sup>  
BARBAULT Florent<sup>A</sup>

Dans la liste des auteurs, vous devez souligner la personne qui présentera les résultats.

A) ITODYS, UMR CNRS 7086 – Université Paris Diderot, 15 rue J-A de Baïf, 75205 Paris, France; B) INSERM Unité 1121, 11 rue Humann, 67085 Strasbourg, France

Contact: [florent.barbault@univ-paris-diderot.fr](mailto:florent.barbault@univ-paris-diderot.fr)

Les infections nosocomiales sont des infections contractées dans un établissement de santé et à l'origine de nombreux décès. La moitié de ces infections sont imputables à la mise en place d'un dispositif médical (cathéter, sonde urinaire, stent,...) et les contaminations par le staphylocoque doré sont parmi les plus problématiques. L'objectif de ce projet, que nous menons en collaboration avec une équipe d'expérimentateurs, est de concevoir un traitement de surface permettant de lutter spécifiquement contre les infections nosocomiales par le staphylocoque doré.

Notre projet est de greffer sur une surface inorganique (or, quartz, titane...) une protéine possédant trois parties : une séquence d'accroche bioinspirée, un peptide clivable spécifique au staphylocoque doré et un peptide antimicrobien. L'idée est, qu'en présence de l'agent pathogène, la bactérie coupe la protéine et libère son propre poison (le peptide antimicrobien). Expérimentalement, les résultats en solution sont très encourageants mais ne sont pas confirmés lorsque le peptide est immobilisé sur une surface. La compréhension, à l'échelle atomique, des interactions entre la surface et la protéine doivent donc être élucidée et c'est dans cette optique que nous mettons en œuvre une étude computationnelle à l'interface inorganique/protéique.

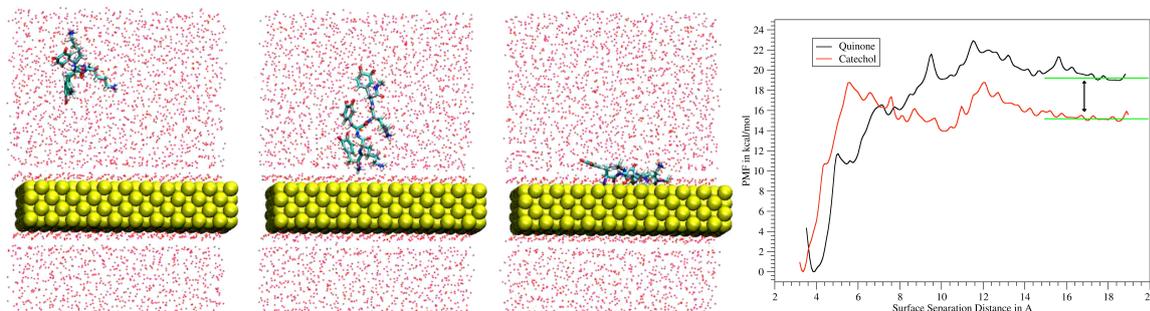


Figure 1. *gauche* : processus d'adsorption de la séquence peptidique d'accroche sur une surface d'or ; *droite* : PMF obtenu par umbrella sampling de deux états d'oxydation de la séquence peptidique

Dans un premier temps, nous avons engagé, à l'échelle QM en condition périodique (VASP), des calculs d'interaction entre les deux états d'oxydations possible de la séquence peptidique (dopamine ou quinone) sur une surface d'or. Les résultats permettent une description fine des interactions et ont été employés pour paramétrer un champ de force (amber) pour étudier le système complet en solution. L'élucidation, par dynamique moléculaire classique et dirigée (SMD) puis par umbrella sampling, du processus d'adsorption et des énergies libres d'interactions nous ont permis de confirmer les résultats expérimentaux et de comprendre pourquoi la forme oxydée s'adsorbe plus facilement sur une surface d'or (cf fig1). Ces résultats ont été ensuite poursuivis sur une surface de quartz mimant le verre et confirment ceux obtenus sur une surface d'or.

**MOTS-CLEFS:** biomatériaux, dynamique moléculaire, interface protéine/inorganique

## I10 - UNE VUE RELATIVISTE DE LA LIAISON HALOGENE

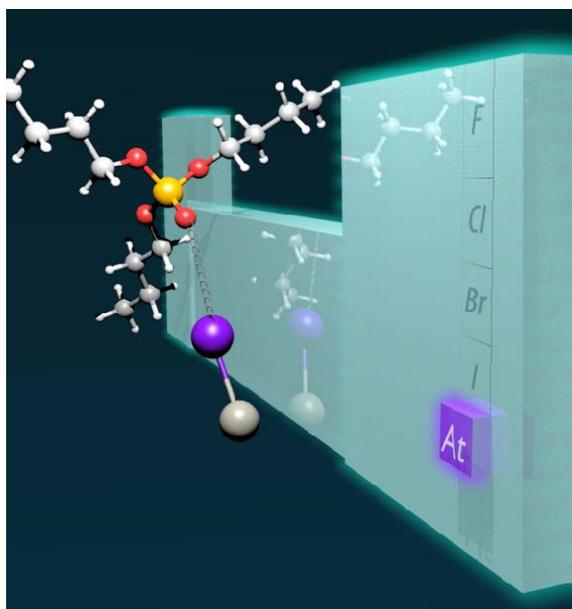
**GALLAND Nicolas**,<sup>A</sup> **GRATON Jérôme**,<sup>A</sup> **PILME Julien**,<sup>B</sup> **MAURICE Rémi**,<sup>C</sup> **MONTAVON Gilles**<sup>C</sup>

A) CEISAM, CNRS/Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, Nantes, France; B) LCT, CNRS/Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, Paris, France; C) SUBATECH, CNRS/IMT Atlantique/Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler, Nantes, France.

Contact: [nicolas.galland@univ-nantes.fr](mailto:nicolas.galland@univ-nantes.fr)

A l'image des autres éléments de la famille des halogènes, il était attendu que l'astate ( $Z = 85$ ) soit en mesure de former des interactions moléculaires par liaison halogène. La liaison halogène est une interaction attractive très directionnelle qui s'établit entre une région déficiente en électrons de l'halogène, appelée trou sigma ( $\sigma$ ), et un site riche en électrons d'une base de Lewis. L'astate étant l'élément le plus rare présent sur Terre, les outils spectroscopiques usuels des chimistes sont insuffisants pour investiguer sa chimie. Les calculs de chimie quantique se sont révélés indispensables à la caractérisation des toutes premières liaisons halogène impliquant l'astate.<sup>1</sup>

L'aptitude de l'astate à former des liaisons halogène peut cependant être fortement atténuée par les effets relativistes, inhérents aux éléments lourds.<sup>2</sup> Si les liaisons halogène établies par l'astate peuvent être plus fortes que les interactions équivalentes impliquant l'iode, élément connu jusqu'alors pour être le meilleur donneur de liaison halogène, les effets relativistes liés au couplage spin-orbite (SOC) peuvent inverser cette tendance.<sup>3</sup> Sur la base d'analyses topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) et de la densité électronique (QTAIM), dont le formalisme a précédemment été étendu au cadre des calculs relativistes en deux composantes,<sup>4,5</sup> il sera présenté une rationalisation des effets du SOC sur le donneur de liaison halogène, et en particulier, sur les propriétés du trou  $\sigma$  de l'halogène.



**MOTS-CLEFS:** liaison halogène, couplage spin-orbite, liaison à fluctuation de charge, fonction de localisation électronique, potentiel électrostatique.

<sup>1</sup> N. Guo, R. Maurice, D. Teze, J. Graton, J. Champion, G. Montavon and N. Galland, *Nat. Chem.*, doi: 10.1038/s41557-018-0011-1, **2018**.

<sup>2</sup> N. Guo, D.-C. Sergentu, D. Teze, J. Champion, G. Montavon, N. Galland and R. Maurice, *Angew. Chem. Int. Ed.*, doi: 10.1002/anie.201608746, **2016**.

<sup>3</sup> N. Galland, G. Montavon, J.-Y. Le Questel and J. Graton, *New J. Chem.*, doi: 10.1039/C8NJ00484F, **2018**.

<sup>4</sup> J. Pilmé, E. Renault, F. Bassal, M. Amaouch, G. Montavon and N. Galland, *J. Chem. Theory Comput.*, doi: 10.1021/ct500762n, **2014**.

<sup>5</sup> J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon and N. Galland, *J. Chem. Theory Comput.*, doi: 10.1021/ct300558k, **2012**.

# I11 - SOLVATATION IMPLICITE EN DIFFERENCES FINIES GENERALISEES DANS CRYSTAL : IMPLEMENTATION ET RESULTATS

LABAT Frédéric,<sup>A</sup> CIVALLERI Bartolomeo,<sup>B</sup> DOVESI Roberto<sup>B</sup>

A) PSL Research University, Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, 75005 Paris, France; B) Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino and NIS - Nanostructured Interfaces and Surfaces - Centre of Excellence, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy.

Contact: frederic.labat@chimieparistech.psl.eu

Les effets de solvant jouent un rôle primordial dans la modélisation de diverses propriétés d'intérêt chimique, allant de la réactivité sur surfaces aux propriétés photophysiques des polymères par exemple dans le cadre des matériaux. La prise en compte de ces effets de façon explicite dans le modèle considéré rend cependant les calculs extrêmement coûteux voire impossibles, limitant souvent le niveau de calcul à des approches classiques.

Dans cette contribution, nous présentons l'implémentation d'un modèle de solvatation implicite dans le code de calcul CRYSTAL<sup>1</sup>. L'équation de Poisson est résolue en différences finies généralisées afin de produire des charges apparentes de surface sur la cavité du soluté<sup>2</sup> (cf. Figure 1), qui permettent au soluté et au solvant de s'équilibrer par l'intermédiaire d'une procédure auto-cohérente du champ réactionnel (self-consistent reaction-field, SCRF) et d'obtenir la contribution électrostatique à l'énergie de solvatation. Les contributions non-électrostatiques sont également prises en compte par un scaling de la surface accessible au solvant, afin d'obtenir une énergie de solvatation totale.

La procédure est générale et peut être appliquée en Hartree-Fock ou à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, à la fois avec des fonctionnelles pures ou hybrides, à des systèmes périodiques en 0, 1 ou 2 dimensions, c'est-à-dire aux molécules, polymères ou surfaces.

Un bon accord avec les données expérimentales est obtenu pour un large jeu de molécules neutres, et la convergence de la procédure SCRF est bien vérifiée pour les systèmes non périodiques et périodiques.

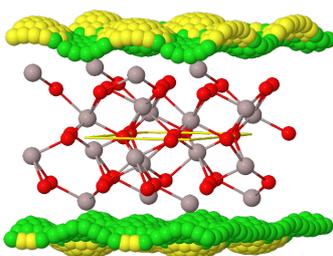


Figure 1. Charges apparentes de surface sur la cavité d'un slab d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001).

---

**MOTS-CLEFS:** Solvatation, périodique, CRYSTAL.

<sup>1</sup> R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco et al., *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 1287–1317.

<sup>2</sup> W. Rocchia, S. Sridharan, A. Nicholls, E. Alexov, A. Chiabrera, and B. Honig, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 128–137.

# 112 - LE MODELE DU GRADIENT INDEPENDANT (IGM): UN NOUVEL OUTIL POUR L'ANALYSE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES A PARTIR DE CALCULS QUANTIQUES OU DE LA DENSITE PROMOLECULAIRE

LEFEBVRE Corentin,<sup>A</sup> RUBEZ Gaëtan,<sup>A,B,C</sup> KHARTABIL Hassan,<sup>A</sup> BOISSON Jean-Charles,<sup>B</sup>  
CONTRERAS-GARCÍA Julia,<sup>D</sup> PIQUEMAL Jean-Philip,<sup>D</sup> HENON Eric<sup>A</sup>

A) Institut de Chimie Moléculaire de Reims (UMR CNRS 7312), Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, Reims, France; B) CReSTIC, Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, Reims, France; C) ATOS/BULL, Echirolles, France; D) Laboratoire de Chimie Théorique (UMR CNRS 7616), Sorbonne Universités, 4 PI Jussieu, Paris, France.

Contact: [eric.henon@univ-reims.fr](mailto:eric.henon@univ-reims.fr)

La méthode NCI, aujourd'hui très utilisée, détecte et caractérise visuellement les régions d'interactions moléculaires par l'analyse du gradient réduit de la densité électronique. L'approche IGM<sup>1</sup> présentée ici va au delà en proposant de quantifier localement ces interactions. L'attrait du nouveau modèle est de pouvoir décrire simultanément mais séparément et de manière totalement automatique les interactions inter- et intramoléculaires. Au delà des interactions biomoléculaires (typiquement ligand-protéine) qui peuvent être abordées grâce à une densité promoléculaire (non-relaxée), l'extension récente<sup>2</sup> du modèle IGM à une densité provenant d'un calcul quantique permet d'ouvrir les applications à un spectre plus large couvrant les interactions fortes (chimie organique, inorganique, solides). L'originalité du modèle IGM est de proposer des schémas de partition moléculaire à la carte permettant par exemple de suivre l'interaction entre une paire d'atomes lors d'une réaction chimique ou de se concentrer sur les interactions impliquant le métal d'un complexe de coordination.

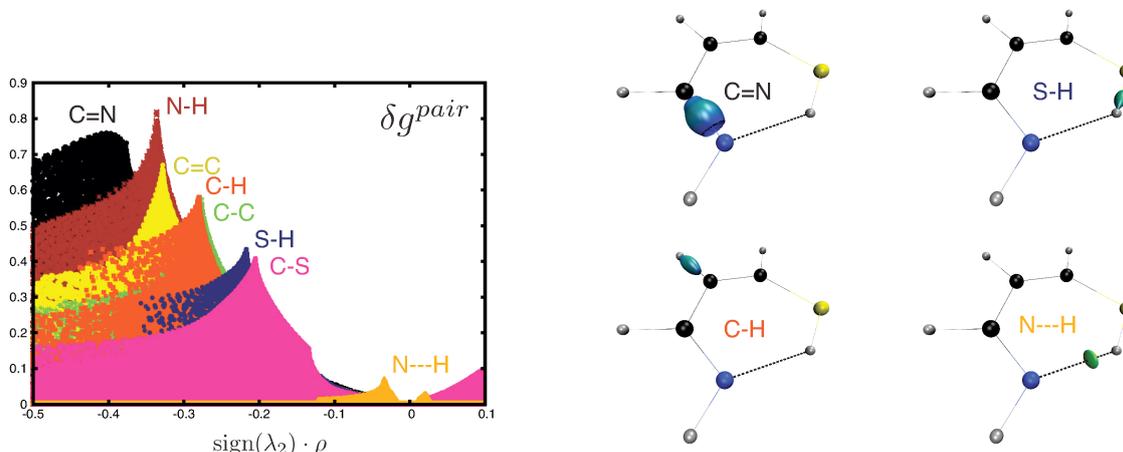


Figure 1. Graphe 2D et iso-surfaces du descripteur  $\delta g$  pour la  $\beta$ -thioaminoacroléine

L'approche IGM repose sur une nouvelle densité électronique de référence sans interaction. Le nouveau descripteur  $\delta g$  représente la différence entre cette référence et le gradient réel de la densité.

Un serveur en ligne est mis à disposition pour ces calculs (voir doc. sur <http://igmpplot.univ-reims.fr>).

**MOTS-CLEFS:** densité électronique · NCI · IGM · interaction moléculaire · chimie quantique.

<sup>1</sup> C. Lefebvre, G. Rubez, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, and E. Hénon, *PCCP*, 19 (2017) 17928–17936.

<sup>2</sup> C. Lefebvre, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, and E. Hénon, *Chem. Phys. Chem.*, 19 (2018) 1–13.

# I13 - QUADRATIC-INTEGRAND DOUBLE HYBRIDS: AN OVERVIEW

**BRÉMOND Éric**

ITODYS UMR CNRS 7086, Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 15 rue J.-A. de Baïf, F-75013 Paris, France.

Contact: [eric.bremond@univ-paris-diderot.fr](mailto:eric.bremond@univ-paris-diderot.fr)

Modern double-hybrid density functionals stand at the crossroads between density-functional and wavefunction theories (DFT and WFT, respectively). By merging two worlds that by their essence are opposed, they position themselves on the last step of the Perdew's Ladder, introducing a fully nonlocal character into both exchange and correlation semilocal approximations via the mixing of exact-like exchange (EXX) and second-order perturbation theory (PT2), respectively. The resulting density functionals have opened new perspectives regarding the modeling of challenging chemical applications affected by recurrent errors in DFT such as the self-interaction error and the repulsive weak-interaction issue. We present here our last advances in term of double-hybrid density functionals with a special emphasis on the quadratic-integrand double hybrid (QIDH) parameter-free schemes (PBE-QIDH, SOS1-PBE-QIDH and OO-QIDH) developed under the framework of the adiabatic connection model.<sup>2</sup> We will especially focus on the role of the exchange range separation introduced into our last RSX-QIDH model and its strong interest when modeling molecular systems particularly prone to self-interaction errors.<sup>3</sup> The performance improvement of all QIDH variations with respect to their parent semilocal (PBE), global (PBE0) and range-separated hybrid (LC-PBE) density functionals will be illustrated through several challenging chemical examples taking place at ground or excited



state and dealing with various types of energy and structure properties.<sup>4,5</sup>

Figure 1. The quadratic-integrand double-hybrid model

**MOTS-CLEFS:** double-hybrid density functionals, quadratic-integrand double-hybrid model, exchange range-separation, covalent interactions, noncovalent interactions

<sup>1</sup> S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 034108.

<sup>2</sup> É. Brémond, I. Ciofini, J. C. Sancho-García and C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 1503.

<sup>3</sup> É. Brémond, M. Savarese, A. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* (2018) asap.

<sup>4</sup> É. Brémond, M. Savarese, N. Q. Su, A. J. Pérez-Jiménez, X. Xu, J. C. Sancho-García and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 459.

<sup>5</sup> É. Brémond, M. Savarese, A. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017) 5539.

# I14 - INVESTIGATING THE PROPERTIES OF THE ELECTRODE-ELECTROLYTE INTERFACE IN POROUS CARBON BASED SUPERCAPACITORS USING IDEALISED COARSE-GRAINED MODELS

LAHRAR EI Hassane,<sup>A,B</sup> BELHBOUB Anouar,<sup>A,B</sup> MERLET Céline<sup>A,B</sup>

A) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Bât. CIRIMAT, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France; B) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'énergie (RS2E), Fédération de Recherche CNRS 3459, HUB de l'Énergie, Rue Baudelocque, 80039 Amiens, France.

Contact: [merlet@chimie.ups-tlse.fr](mailto:merlet@chimie.ups-tlse.fr)

Local fluid structure and ion transport in porous materials are relevant for a number of applications including energy conversion and storage, heterogeneous catalysis and drug delivery. In all these cases, the performance of the systems is highly related to the specific properties of the fluid under confinement. In order to understand fundamentally the macroscopic properties of such systems, it is essential to characterise finely the porous materials used and the structural and dynamic properties of the fluid adsorbed.

In this presentation, we will focus on carbon-carbon supercapacitors which store energy at the electrolyte/carbon interface through reversible ion adsorption. We will show how molecular dynamics simulations can be used to get a microscopic picture of the phenomena at play. In the past, these simulations have proven useful in explaining the large capacitance increase observed when nanoporous carbons are used as electrode materials<sup>1</sup> or characterising the desolvation of ions upon confinement in the electrode<sup>2</sup>. Nevertheless, the relationship between the carbon structure, the electrolyte nature and the electrochemical performance is still unclear.

Here, we investigate the structural and dynamic properties of concentrated electrolytes in contact with various porous carbons (ordered<sup>3</sup> and disordered<sup>4</sup>). The concentrated electrolyte is represented using a simple coarse-grained model which allows us to tune its characteristics (e.g. ion size, ion charge) and analyse the effect of such variations on the properties of the system. In particular, we determine the radial distribution functions of the ions inside the carbon and the diffusion coefficients of the various species. We will also introduce the lattice models we are developing to bridge the gap between molecular simulations and experiments. These models, versatile and very computationally efficient, allow us to reach experimental length and timescales and predict useful quantities such as quantities of adsorbed ions, NMR spectra or tortuosities<sup>5</sup>.

---

**MOTS-CLEFS:** Coarse-grained simulations, supercapacitors, electrode-electrolyte interface, porous carbons, confinement

---

<sup>1</sup> C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, and M. Salanne, *Nature Mater.* 11 (2012) 306.

<sup>2</sup> C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, *Nature Commun.* 4 (2013) 2701.

<sup>3</sup> V. L. Deringer, C. Merlet, Y. Hu, T. H. Lee, J. A. Kattirtzi, O. Pecher, G. Csányi, S. R. Elliott and C. P. Grey, *Chem. Commun.* in press.

<sup>4</sup> J. C. Palmer, A. Llobet, S.-H. Yeon, J. E. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, and K. E. Gubbins, *Carbon* 48 (2010) 1116.

<sup>5</sup> C. Merlet, A. C. Forse, J. M. Griffin, D. Frenkel, and C. P. Grey, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 094701.



# CONTRIBUTIONS

# ORALES

# C1 - SPÉCIATION DU PLATINE EN CONDITIONS HYDROTHERMALES PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AB INITIO

DESMAELE Elsa,<sup>A</sup> VUILLEUMIER Rodolphe,<sup>A</sup> FERLAT Guillaume,<sup>B</sup> SAITTA Marco<sup>B</sup>

A) PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France;

B) IMPMC - UMR 7590, Sorbonne Université, 4 pl. Jussieu - 75005 Paris, France.

Contact: [elsa.desmaele@ens.fr](mailto:elsa.desmaele@ens.fr)

Au sein de la croûte terrestre le platine, comme les autres métaux nobles, est transporté dans des fluides hydrothermaux. La connaissance de la spéciation du métal dans ces fluides est essentielle pour l'établissement d'un modèle fiable de solubilité et à terme pour la compréhension de la formation de gisements. La reproduction expérimentale des conditions extrêmes de pression et température ( $T > 300$  °C,  $P > 200$  bar) au voisinage du point supercritique est toutefois difficile et justifie le recours complémentaire à une approche atomistique pour contraindre les mécanismes de solvation des métaux. En particulier la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, permet de simuler ces systèmes complexes sur des échelles appropriées en taille (128 H<sub>2</sub>O) et en temps (~50 ps), sans présumer de la nature des interactions inter-ioniques, et a ainsi déjà prouvé son utilité pour l'étude de la complexation de l'or.<sup>1</sup>

Nous présenterons les résultats de plusieurs simulations AIMD de la solvation de Pt<sup>II</sup> en solution aqueuse à diverses concentrations de chlorure, confirmant la stabilité du complexe PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, supposé prédominant dans le transport du platine dans les fluides crustaux.<sup>2</sup> Les structures atomique et électronique seront analysées en termes de théorie du champ cristallin, mécanisme de solvation et signatures spectroscopiques (vibrationnelles et électroniques). En particulier les spectres d'absorption X calculés au seuil L<sub>III</sub> du platine seront favorablement comparés à ceux très récemment obtenus expérimentalement.<sup>3</sup> D'un point de vue méthodologique on discutera du niveau de théorie nécessaire à la description des interactions métal-ligand (ex. utilité d'une description exacte de l'énergie d'échange, Fig. 1) notamment pour l'étude de l'équilibre redox Pt<sup>II</sup> = Pt<sup>IV</sup>, réputé non négligeable dans les conditions de nos simulations.<sup>4</sup>

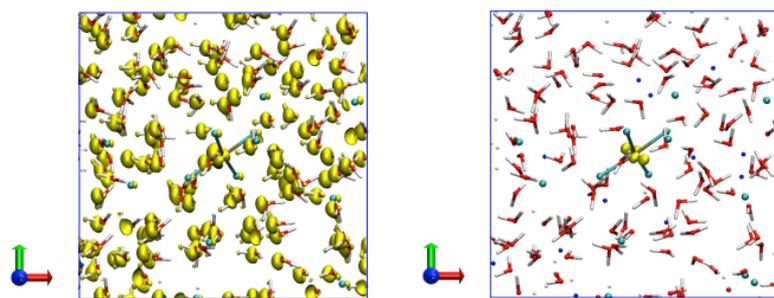


Figure 1. Vacance électronique (jaune) après oxydation de Pt<sup>II</sup> en Pt<sup>IV</sup> : délocalisée dans l'approximation GGA (gauche), localisée sur la HOMO de Pt<sup>II</sup> en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation hybride HSE06 (droite).

**MOTS-CLEFS:** DFT, complexation du platine, fluide hydrothermal

<sup>1</sup> G. S. Pokrovski *et al.* *PNAS* 112 (2015) 13484-13489.

<sup>2</sup> B. R. Tagirov, N. N. Baranova, and Ya. V. Bychkova, *Geochem. Int.* 53 (2015) 327-340.

<sup>3</sup> B. R. Tagirov, A. L. Trigub, P. V. Selivanov, and L. A. Koroleva, *Russ. J. Chem. A.* 91 (2017) 543-548.

<sup>4</sup> C. H. Gammon, M. S. Bloom and Y. Yu, *GCA* 56 (1992) 3881-3894.

## C2 - ETUDES DE COMPLEXES HÔTE-INVITÉ EN PHASE HOMOGENE ET HETEROGENE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

GARNIER Ludovic,<sup>A</sup> BONAL Christine,<sup>A</sup> MALFREYT Patrice<sup>A</sup>

A) Université Clermont-Auvergne, CNRS, Sigma-Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000, Clermont-Ferrand, France

Contact: ludovic.garnier@uca.fr

De part leurs nombreuses applications dans les domaines de la chimie et de la biologie, les complexes d'insertions hôtes-invités connaissent un gain croissant d'intérêt. Notre attention s'est portée, plus particulièrement, sur des macrocycles hôtes bien connus et solubles dans l'eau que sont les cyclodextrines ( $\beta$  - Cds) et les calix [n]arènes-p-sulfonates (Cal). Pour la molécule invitée nous avons utilisé le 4-aminoazobenzène (4AAB). En effet il présente la particularité de pouvoir changer d'isomérisation (cis ou trans) selon les conditions auquel il est soumis (chaleur, lumière visible). C'est donc un composé de choix notamment pour l'obtention de machines moléculaire photo-conduite<sup>1</sup>.

Notre objectif est de caractériser au niveau microscopique les interactions entre les différentes molécules hôtes et la molécule invité dans des conditions de simulation proche des conditions expérimentales. Nous nous intéressons à la fois aux systèmes en phase homogène (libre en solution) et aussi en phase hétérogène (greffé sur une surface d'or). Afin de révéler la structure précise des différents complexes étudiés suivant le milieu, nous avons exploré l'effet du pH. Enfin un bilan énergétique a été réalisé par l'utilisation des potentiels de force moyenne (PMF) pour relier les grandeurs macroscopiques mesurées expérimentalement et les grandeurs microscopiques obtenues lors de nos simulations.

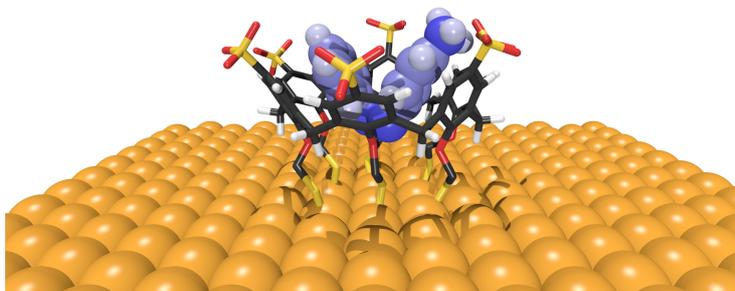


Figure 1. Complexe formé par un Cal greffé sur une surface d'or et un 4AAB.

---

**MOTS-CLEFS:** Macrocycle soluble en phase aqueuse, Homogène, Hétérogène, Complexes hôte-invité, Dynamique moléculaire.

---

<sup>1</sup> Wang, Y.; Ma, M.; Wang, Z.; Zhang, X., Photocontrolled Reversible Supramolecular Assemblies of an Azobenzene-Containing Surfactant with  $\alpha$ -Cyclodextrin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (16), 2823-2826.

## C3 - SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE *AB INITIO* D'UN HYDROXYDE AQUEUX SUR DES SURFACES DE NITRURE DE BORE ET DE GRAPHENE

GROSJEAN Benoît,<sup>A</sup> VUILLEUMIER Rodolphe,<sup>A</sup> BOCQUET Marie-Laure<sup>A</sup>

A) Laboratoire PASTEUR UMR 8640, Sorbonne Université, PSL Université, École normale supérieure, Département de chimie, 24 Rue Lhomond, 75005 Paris, France

Contact: [benoit.grosjean@ens.fr](mailto:benoit.grosjean@ens.fr)

De récentes expériences de nanofluidique ont révélé des charges de surfaces très différentes entre des nanotubes de nitrure de bore (BN) et de carbone en contact avec une solution aqueuse alcaline de KCl<sup>1, 2</sup>. Afin d'expliquer la magnitude inattendue de ces charges de surface et la différence entre ces deux matériaux, nous avons tout d'abord étudié par DFT statique l'adsorption unique et multiple d'anions hydroxydes sur des monocouches atomiques, dans le vide et dans de l'eau implicite<sup>3</sup>. Des énergies de chimisorption radicalement différentes ont été obtenues pour les deux matériaux, l'adsorption s'étant révélée défavorable sur le graphène et favorable sur le BN. Dans ce dernier cas, les résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience, un pKa  $\approx 6$  ayant été calculé pour la monocouche de BN, similaire à la valeur expérimentale. Néanmoins cette approche n'a pu expliquer le mécanisme de chargement du graphène, indiquant la possibilité de l'existence d'un autre scénario ou la nécessité d'une description plus précise du système.

Afin d'inclure des effets de solvatation explicite et en particulier les liaisons hydrogène, une étude de l'adsorption d'un hydroxyde sur ces surfaces a été effectuée en dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) avec CP2K. Nous avons eu recours à deux types d'échantillonnage afin d'obtenir des potentiels de force moyenne (PMF) pour l'approche de ces surfaces par un hydroxyde aqueux en conditions ambiantes. La distance anion-surface a été sondée par « blue moon sampling », en fixant totalement l'hydroxyde à la distance voulue. Néanmoins, la très forte réactivité de l'hydroxyde vis-à-vis de l'eau ne permet pas d'utiliser cette technique seule. Il est en effet nécessaire de restreindre la coordination de l'anion afin d'empêcher les trop fréquents transferts de proton d'avoir lieu. La coordination ainsi restreinte étant une composante essentielle de la coordonnée de réaction, elle nécessite également d'être échantillonnée, ce que nous avons fait par « umbrella sampling ».

Les PMFs obtenus par AIMD confirment la chimisorption d'un hydroxyde sur du BN et révèlent l'existence d'une physisorption favorable ( $\sim 0.2$  eV) de cet anion sur chacune des surfaces, fournissant ainsi l'explication du chargement du graphène. Ainsi, des mécanismes de chargement similaires mais fondamentalement différents ont été révélés sur des surfaces cristallographiquement équivalentes, avec le même anion se fixant fortement par chimisorption sur le BN tandis qu'il reste mobile au contact du graphène. La compréhension de ce mécanisme de chargement ouvre la voie à l'identification de matériaux prometteurs pour la production « d'énergie bleue » par mise à profits de courants électriques osmotiques à partir de gradients de salinité naturels. Nous discuterons des conséquences de la présence de charges mobiles dans ce contexte.

---

**MOTS-CLEFS:** AIMD, DFT, hydroxyde aqueux, nanomatériaux, énergie bleue

---

<sup>1</sup> A. Siria, P. Poncharal, A.-L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, and L. Bocquet, *Nature* 494 (2013) 455-458.

<sup>2</sup> E. Secchi, A. Niguès, L. Jubin, A. Siria, et L. Bocquet, *PRL* 116 (2016) 154501.

<sup>3</sup> B. Grosjean, C. Péan, A. Siria, L. Bocquet, R. Vuilleumier, M.-L. Bocquet, *JPCL* 7 (2016) 4695-4700.

## C4 - WHEN CLASSICAL TRAJECTORIES GET TO QUANTUM ACCURACY: THE SCATTERING OF H<sub>2</sub> ON Pd(111)

**RODRIGUEZ-FERNANDEZ Alberto**,<sup>A,B,C</sup> **BONNET Laurent**,<sup>A</sup> **CRESPOS Cedric**,<sup>A</sup> **LARREGARAY Pascal**,<sup>A</sup> **DIEZ-MUINO Ricardo**<sup>B,C</sup>

*A) ISM, UMR5255, U. Bordeaux/CNRS, F-33400, Talence; B) Centro de Física de Materiales CFM/MPC(CSIC-UPV/EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 5, 20018 Donostia-SanSebastian, Spain; C) Donostia International Physics Center (DIPC), Paseo Manuel de Lardizabal 4, 20018 Donostia-SanSebastian, Spain*

Contact: [alberto.rodriguez-fernandez@u-bordeaux.fr](mailto:alberto.rodriguez-fernandez@u-bordeaux.fr)

When elementary reactive processes occur at so low energies that only a few states of reactant and/or product are available, quantum effects usually strongly manifest and the description of the dynamics within the classical framework fails. If quantum dynamics calculations are achievable when the number of degrees of freedom remains small (typically < 10), quasi-classical trajectories (QCT) are the only practical tool to treat bigger systems. We here show how introducing semi-classical corrections into the classical formalism improves the QCT method in the quantum regime. In particular, we focus on the Gaussian Binning (GB)<sup>1</sup> and the Adiabatic Correction (AC)<sup>2</sup> to account for internal motion quantization and classical overweighting of adiabatic non-reactive collisions in the study of H<sub>2</sub> scattering on Pd (111), which has been intensively studied previously<sup>3</sup>. The application of these corrections leads to an unprecedented and spectacular quantitative agreement with state-of-the-art quantum dynamics calculations.

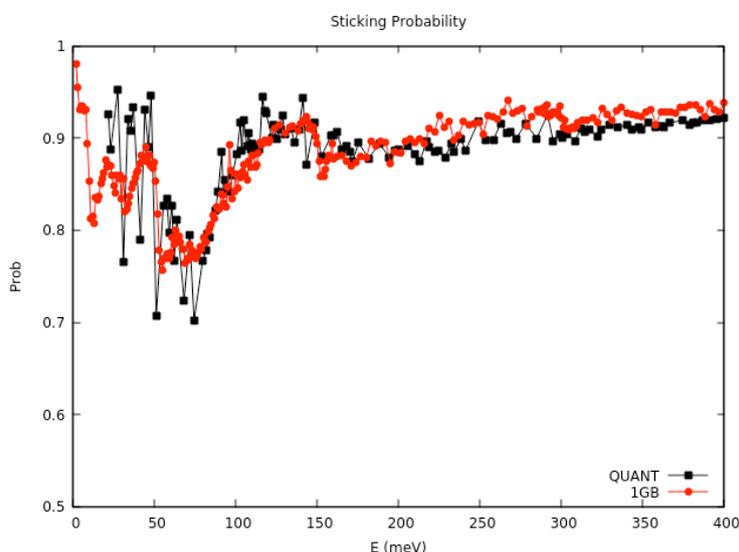


Figure 1. Sticking probability for H<sub>2</sub> (0,0) on Pd(111) as a function of collision energy.

**MOTS-CLEFS:** Semiclassical methods, gaussian binning (GB), molecular scattering, surface interaction.

<sup>1</sup> L. Bonnet, J.C. Rayez. Chemical Physics Letters 277 (1997) 183-190

<sup>2</sup> C. Crespos, J. Decock, P. Larrégaray, and L. Bonnet. J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (31), pp 16854–16863

<sup>3</sup> H.F. Busnengo, E. Pijper, M.F. Somers, G.J. Kroes, A. Salin, R.A. Olsen, D. Lemoine, W. Dong. Chemical Physics Letters 356 (2002) 515–522

# C5 - MIGRATION DE CHARGES AU SEIN DE L'ACIDE PROPIOLIQUE ET SON DEPHASAGE DU AU COUPLAGE NON ADIABATIQUE

DESPRÉ Victor; GOLUBEV Nikolay; KULEFF Alexander

Theoretische Chemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg, Germany

Contact: [victor.despre@pci.uni-heidelberg.de](mailto:victor.despre@pci.uni-heidelberg.de)

Du fait de la corrélation électronique, l'ionisation d'un système moléculaire peut mener à une dynamique de charges ultrarapide connue sous le nom de migration de charges<sup>1</sup>. Malgré les avancées technologiques dans le domaine des impulsions laser attoseconde, qui permettent maintenant d'étudier les dynamiques électroniques à leur échelle de temps intrinsèque, ce type de dynamique n'a jamais pu être observé expérimentalement. Une interrogation actuelle est de savoir si ces dynamiques survivent suffisamment longtemps pour être observées ou si la dynamique nucléaire mène à une décohérence rapide empêchant la charge de migrer. Des cas de décohérence ultrarapide ont été rapportés dans la littérature<sup>2,3</sup>, ainsi que des exemples encourageant<sup>4</sup> pour des cohérences électroniques de longue durée. Dans ce dernier cas cependant, un traitement complet de la dynamique nucléaire n'a pas été réalisé. Dans le but d'apporter un éclairage à cette interrogation, nous avons étudié les migrations de charges existantes pour l'acide propiolique ( $C_3O_2H_2$ ).

En utilisant la méthode *Algebraic Diagrammatic Construction* au troisième ordre (ADC(3)), nous avons identifié une migration de charges particulière apparaissant au sein de cette molécule après l'ionisation de son HOMO. Cette dynamique consiste en une oscillation de la charge entre la triple liaison carbone et l'oxygène carbonyle de la molécule avec une période de 6,2 fs pour sa géométrie d'équilibre. L'impact de la dynamique nucléaire a ensuite été introduit en utilisant un Hamiltonien de couplage vibronique. La méthode *Multi Configuration Time Dependent Hartree* (MCTDH) a été utilisée pour réaliser une simulation purement quantique de cette dynamique couplée électro-nucléaire, en tenant compte de l'ensemble des 26 électrons de valence de la molécule, de l'ensemble de ces 15 degrés de liberté nucléaires ainsi que des 4 états cationiques présents dans la région d'énergie concernée. Les résultats montrent que la migration de charges survie à la décohérence induite par la dynamique nucléaire suffisamment longtemps pour être observée, comme présenté en Figure 1. Ce temps est également suffisant pour obtenir un contrôle satisfaisant de cette dynamique à l'aide, par exemple, d'une séquence de deux impulsions faibles Gaussiennes infrarouges<sup>5</sup>. Ainsi cette molécule peut être un bon choix pour l'étude expérimentale des migrations de charges.

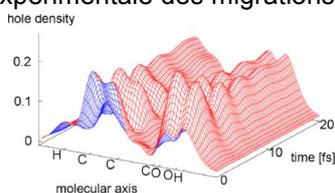


Figure 1. Densité de trou dépendante du temps pour l'acide propiolique après ionisation de son HOMO

**MOTS-CLEFS:** Migration de charges; Cohérence électronique; Corrélation électronique; Dynamique ultrarapide; Couplage vibronique.

<sup>1</sup> A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 47 (2014) 124002.

<sup>2</sup> M. Vacher, J. M. Bearpark, M. A. Robb, J. P. Malhado, *Phys. Rev. Lett.* 118 (2017) 083001.

<sup>3</sup> C. Arnold, O. Vendrell, R. Santra, *Phys. Rev. A* 95 (2017) 033425.

<sup>4</sup> V. Despré, A. Marciniak, V. Loriot, M. Galbraith, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, F. Lépine, A. I. Kuleff, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 426.

<sup>5</sup> N. V. Golubev, V. Despré, A. I. Kuleff, *J. Mod. Opt.* 64 (2017) 1031.

## C6 - STABILISER L'ALUMINE- $\gamma$ DANS L'EAU ? METADYNAMIQUES *AB INITIO* A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE

REOCREUX Romain<sup>A</sup>, IANNUZZI Marcella<sup>B</sup>, SAUTET Philippe<sup>C</sup>, MICHEL Carine<sup>D</sup>

A) Thomas Young Center and Department of Chemical Engineering, University College London, Roberts Building, Torrington Place, London WC1E 7JE, UK B) Department of Chemistry, University of Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich, Switzerland C) Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA, USA D) Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon, F-69342 Lyon, France

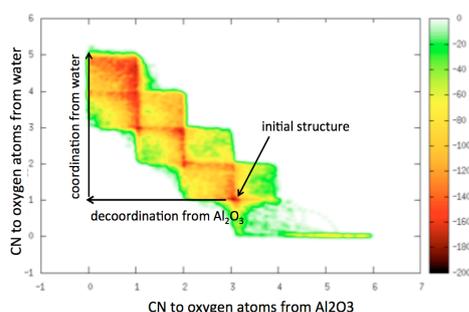
Contact: [r.reocreux@ucl.ac.uk](mailto:r.reocreux@ucl.ac.uk)

L'alumine- $\gamma$  est un oxyde majeur de la catalyse hétérogène, qui peut servir à la fois de catalyseur et de support. Malgré ses bonnes propriétés physico-chimiques, l'alumine- $\gamma$  se décompose totalement en présence d'eau liquide. Dans le contexte du développement de procédés de transformation de la biomasse en milieu aqueux, il devient donc essentiel de trouver des stratégies visant à protéger cet oxyde. Mais l'optimisation de telles stratégies reste extrêmement difficile car on ne connaît pas le mécanisme de décomposition de l'alumine- $\gamma$  dans l'eau.

Pour mieux comprendre, à l'échelle atomique, comment l'alumine- $\gamma$  et l'eau interagissent et réagissent à l'interface solide/liquide, nous avons réalisé des dynamiques moléculaires *ab initio* (815 atomes, PBE+D3, CP2K). Une simulation particulièrement longue (env. 30 ps) nous a permis d'avoir une image statistique de l'interface et de montrer que celle-ci est stratifiée en couches avec des propriétés très différentes. Proche de l'alumine, l'eau est extrêmement structurée et sa dynamique y est particulièrement ralentie. C'est seulement à 10 Å de la surface que l'eau retrouve son caractère de liquide *bulk*. Pour sonder la réactivité à l'interface nous avons ensuite réalisé des métadynamiques *ab initio*. En utilisant comme variables collectives les nombres de coordination des aluminiums de surface aux oxygènes de l'alumine d'une part et de l'eau d'autre part, nous avons identifié un type particulier d'aluminium tétraédrique particulièrement réactif avec l'eau (barrière de 60-80 kJ/mol). Nous avons par ailleurs pu décrire avec cet unique jeu de variables collectives les sept premiers intermédiaires du début de la décomposition de l'alumine. Le mécanisme présente une forte réorganisation des protons de surface, suggérant ainsi que l'amphotérisme de l'alumine- $\gamma$  est impliqué dans le mécanisme.

Pour inhiber la décomposition, le xylitol (polyol) a été adsorbé à proximité des sites de décomposition dans différentes géométries. Les métadynamiques associées montrent que l'aluminium réagit alors avec les fonctions alcool du xylitol à cause d'une efficace gêne stérique repoussant les molécules d'eau. Néanmoins cette nouvelle réaction reste difficile, inhibant ainsi la décomposition.

Cette étude montre que la métadynamique *ab initio* s'avère être une méthode de choix pour l'étude de la réactivité des milieux interfaciaux. Elle établit par ailleurs le premier mécanisme de la décomposition de l'alumine- $\gamma$  dans l'eau, sujet aux répercussions industrielles importantes.



**MOTS-CLEFS:** interfaces, métadynamique, DFT, alumine, eau

# C7 - HIGH-THROUGHPUT SOLVATION FREE ENERGIES BY MOLECULAR DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND MACHINE LEARNING

**LUUKKONEN Sohvi<sup>A</sup>; BELLONI Luc<sup>B</sup>; BORGIS Daniel<sup>A,C</sup>; LEVESQUE Maximilien<sup>C</sup>**

A) Maison de la Simulation, USR 3441 CNRS-CEA-Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

B) LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

C) PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

Contact: [sohvi.luukkonen@u-psud.fr](mailto:sohvi.luukkonen@u-psud.fr)

The hydration or binding free energy of a drug-like molecule are key data for computer aided early stage drug discovery. Hundreds of thousands of evaluations are necessary to find few potential lead. This rules out the exhaustive use of atomistic simulations and free energy methods. Instead, the docking and screening processes are today relying on numerically efficient scoring functions that lose much, if not all, of the atomic scale information and hence remain error-prone. We show how our probabilistic description of molecular liquids as implemented in the molecular density functional theory (MDFT)<sup>1,2</sup> predicts hydration free energies of a state-of-the-art benchmark of small drug-like molecules within 0.4 kcal/mol of atomistic simulations, along with water maps, for a computation time reduced by 5 orders of magnitude. Furthermore, these results can be improved to 0.6 kcal/mol of experimental results by coupling MDFT with machine learning approaches, without increasing the calculation time.

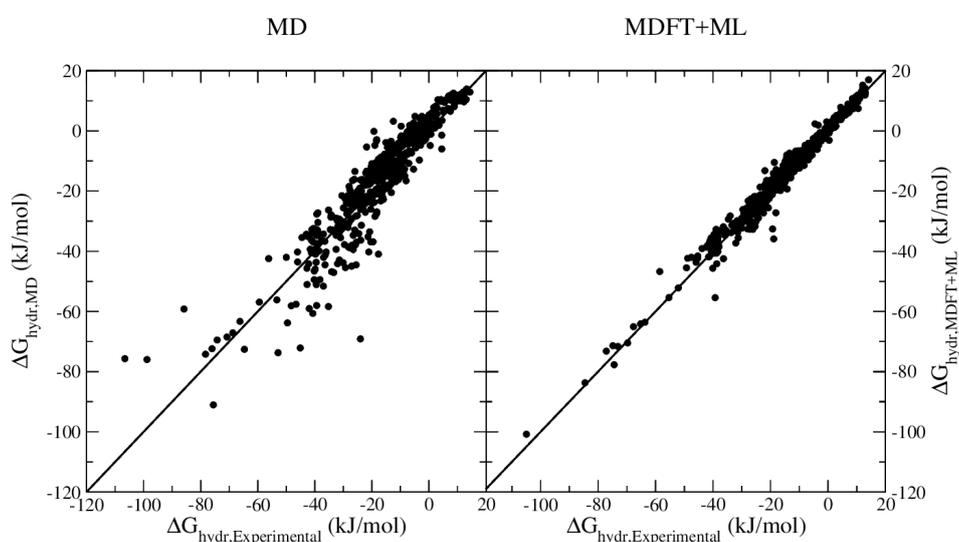


Figure 1. Correlation between experimental hydration free energies of small drug-like molecules of the FreeSolv database and hydration free energies obtained (i) with state-of-the-art simulation based alchemical transformations and (ii) with MDFT coupled with machine learning.

**MOTS-CLEFS:** solvation free energy, molecular density functional theory, machine learning, drug design

<sup>1</sup> L. Ding, M. Levesque, D. Borgis, and L. Belloni. Efficient molecular density functional theory using generalized spherical harmonics expansions. *The Journal of Chemical Physics* 147, 094107, 2017. (Scilight 2017 and one of JCP Editors' choice)

<sup>2</sup> C. Cageat, D. Borgis, and M. Levesque. Bridge functional for the molecular density functional theory with consistent pressure and surface tension, arxiv : 1709.10139 (2018)

## C8 - MISE AU POINT DE NOUVEAUX DESCRIPTEURS DE REACTIVITE CHIMIQUE

**HOFFMANN Guillaume,<sup>A</sup> TOGNETTI Vincent,<sup>A</sup> LAKHDAR Sami,<sup>B</sup> JOUBERT Laurent<sup>A</sup>**

A) COBRA, Normandie Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 76821 Mont St Aignan, France

B) Normandie Univ., ENSICAEN, Unicaen, CNRS, LCMT, 14000 Caen, France

Contact: [guillaume.hoffmann@etu.univ-rouen.fr](mailto:guillaume.hoffmann@etu.univ-rouen.fr)

De nombreux outils théoriques ont été développés ces dernières années afin de décrire l'électrophilie et la nucléophilie des molécules, un concept qui, rappelons-le, fournit une grande aide à la synthèse organique. Néanmoins, malgré leurs succès, les descripteurs de réactivités chimiques inscrit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité conceptuelle, présentent pour la plupart quelques inconvénients techniques. Récemment, notre équipe a exploré une alternative intéressante, en introduisant l'électronégativité atomique dans la molécule (AEiM)<sup>1</sup>, dérivé de la DFT conceptuelle. Dépendant en revanche d'un paramètre crucial qui a été approximé, notre but est d'affiner notre descripteur de réactivité par une confrontation directe avec des expériences cinétiques, s'inscrivant dans l'échelle d'électrophilie de Mayr<sup>2</sup>. D'un point de vue expérimental (et également théorique), les cations iminium vinylogues sont des candidats intéressants pour notre projet afin de tester notre descripteur de réactivité, et pouvoir par la suite permettre de comprendre les facteurs contrôlant la régiosélectivité des réactions impliquant les cations iminium vinylogue. In fine, nous espérons que notre étude multidisciplinaire permettra un désign rationnels des réactions d'organocatalyses en cascade, qui sont d'une grande importance en synthèse organique moderne.

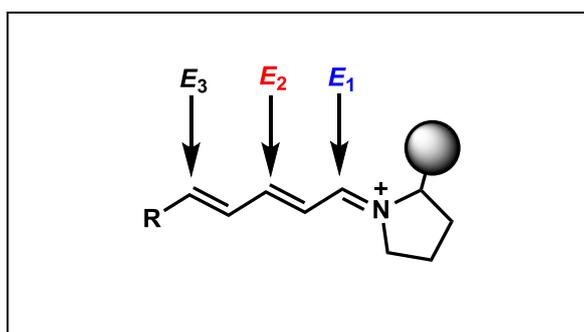


Figure 1. Cations iminium vinylogues comportant plusieurs centres électrophiles

**MOTS-CLEFS:** CDFT, Electrophilie, descripteur de réactivité.

<sup>1</sup> Tognetti, V.; Morell, C.; Joubert, L. Chem. Phys.Lett. **2015**, 635, 111, "Atomic Electronegativities in Molecules".

<sup>2</sup> Mayr, H.; Patz, M. Angew. Chem. Int. Ed. **1994**, 33, 3398., 3398.



# C10 - À LA RECHERCHE DE NOUVEAUX MATERIAUX PHOTOCHROMIQUES INORGANIQUES PERFORMANTS: APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE

**ANDRON Inès<sup>A,B</sup>, GAUDON Manuel<sup>A</sup>, JUBERA Véronique<sup>A</sup>, FRAYRET Christine<sup>B</sup>**

A) Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Université de Bordeaux (UB), CNRS UMR 5026, Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB), 87, Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France ; B) Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université Picardie Jules-Verne (UPJV), CNRS UMR 7314, Rue Baudelocque, 80000, Amiens, France.

Contact: [ines.andron@u-bordeaux.fr](mailto:ines.andron@u-bordeaux.fr) ou [ines.andron@u-picardie.fr](mailto:ines.andron@u-picardie.fr)

La quête de propriétés optoélectroniques performantes a conduit au cours de ces dernières années à l'examen de différentes matrices (e.g. GaP, CdS, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pérovskite). Dans ce contexte, les doubles pérovskites fluorées A<sub>2</sub>BB'F<sub>6</sub> aussi appelées « Elpasolites » ont émergé suite à des travaux dédiés à la recherche de matériaux contenant simultanément de l'indium et du cérium<sup>1</sup>. Par ailleurs, certaines compositions pour lesquelles le cation B<sup>3+</sup> correspond à l'In<sup>3+</sup> (ou au Bi<sup>3+</sup>) et B<sup>+</sup> à l'Ag<sup>+</sup> ont récemment été proposées comme alternatives « vertes » potentielles aux pérovskites hybrides à base d'halogénure de plomb<sup>2,3</sup>. Dernièrement, Cornu *et al.*<sup>4</sup> ont démontré le caractère photochromique bistable de la matrice Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub>. Cette propriété assez rare pour des composés inorganiques semble prometteuse pour des applications dans le stockage de données ou bien encore pour la dosimétrie UV, mais également pour des détections photoluminescentes. Parallèlement à l'étude expérimentale impliquant diverses voies de synthèse (état solide/co-précipitation) et outils de caractérisation (incluant la diffraction des rayons X, l'absorption optique et les mesures de photoluminescence), une modélisation par calcul de chimie quantique a été mise en place. Elle permet d'apporter un éclairage nouveau sur les mécanismes mis en jeu et est complémentaire aux études en laboratoire et à la transposition des synthèses à plus grande échelle menées actuellement (ANR PRIDE, Fluomat, OliKrom). Des calculs DFT ont ainsi été effectués en se focalisant sur trois principaux axes d'étude menés conjointement : (i) incidence de la nature du dopant (cérium et praséodyme) ; (ii) effet de la variation du taux de dopage sur des cellules (25%) et des supercellules (3,125%) ; (iii) modulation induite par le changement de matrice hôte. Concernant ce dernier aspect, les premiers composés sondés impliquant différentes substitutions cationiques ont pour formule : A<sub>2</sub>BB'F<sub>6</sub>, A<sub>2</sub>BF<sub>6</sub> et CaSnF<sub>6</sub>. Ils ont été sélectionnés de manière à proposer un substitut aux composés à base d'Indium trop coûteux et toxiques. Ces modélisations DFT ont donné accès aux énergies de substitution - permettant d'identifier les modèles de défauts ponctuels majoritairement présents dans le cristal - et d'examiner de manière approfondie la structure électronique (courbes de densités d'états, charges atomiques, etc.). Au-delà de ces études autour des états fondamentaux, les caractéristiques des états excités et les propriétés d'absorption optique ont été analysées en s'appuyant sur les approches GW et Bethe-Salpeter.

---

**MOTS-CLEFS:** Modélisation par calculs de chimie quantique, Elpasolite, photochromisme, chimie des défauts ponctuels, propriétés optiques

---

<sup>1</sup> J. P. Chaminade, A. Garcia, T. Gaewdang, M. Pouchard, J. Grannec, and B. Jacquier, "Reversible photoionization process in luminescent Ce<sup>3+</sup> doped elpasolite-type fluoroindates," *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 135, no. 1–4, pp. 137–141, 1995.

<sup>2</sup> J. Luo *et al.*, "Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> Double Perovskite Single Crystals: Parity Forbidden Transitions and Their Application for Sensitive and Fast UV Photodetectors," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 2, pp. 398–405, 2018.

<sup>3</sup> S. F. Hoefler, G. Trimmel, and T. Rath, "Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review," *Monatshefte für Chemie*, vol. 148, no. 5, pp. 795–826, 2017.

<sup>4</sup> L. Cornu, M. Gaudon, O. Toulemonde, P. Veber, and V. Jubera, "Optical contrast and cycling of bistable luminescence properties in Rb<sub>2</sub>KIn<sub>(1-x)</sub>Ce<sub>x</sub>F<sub>6</sub> compounds," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 8, pp. 3380–3387, 2016.

## C11 - OPTIMISATION BAYESIENNE DE MODELES GROS-GRAINS POLYMERE-SILICE

**KEMPFER Kévin,<sup>A,B</sup> DEQUIDT Alain,<sup>A</sup> COUTY Marc,<sup>B</sup> Malfreyt Patrice<sup>A</sup>**

A) Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont-Ferrand, France;

B) Manufacture Française de Pneumatiques Michelin, Centre de Ladoux, Place des Carmes, 63000 Clermont-Ferrand, France.

Contact: kevin.kempfer@etu.uca.fr

Aujourd'hui, l'ajout de charges inorganiques dans une matrice caoutchouc est un procédé couramment utilisé dans l'industrie en raison des propriétés intéressantes du matériau composite résultant de ce mélange. Cependant, le comportement des chaînes de polymère proches des charges, inaccessible au niveau expérimental, joue un rôle primordial dans la compréhension des propriétés macroscopiques observées. Ce comportement peut être simulé numériquement. De par la grande variété des phénomènes observés, les étendues spatiales<sup>1</sup> et temporelles<sup>2</sup> considérables nécessaires à l'étude de matériaux à base de polymère imposent l'adoption d'une stratégie multi-échelles. A partir de trajectoires atomistiques de référence de haute résolution obtenues par dynamique moléculaire (DM), nous construisons des potentiels gros-grains réalistes en utilisant la méthode d'optimisation bayésienne<sup>3</sup>.

Nos modèles gros-grains reproduisent parfaitement les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de fondus de polymère. Nous étendons ensuite cette démarche multi-échelles à l'interface polymère-silice par une étude précise de la structure et de la dynamique locale des chaînes de polymère en interaction avec une surface de silice. Plus récemment, nous avons également considéré dans la cellule de simulation plusieurs particules inorganiques interagissant avec les chaînes de polymères libres et/ou greffées, dont l'analyse quantitative, irréalisable à l'aide d'une description atomistique, est désormais possible à l'aide de nos jeux de potentiels gros-grains.

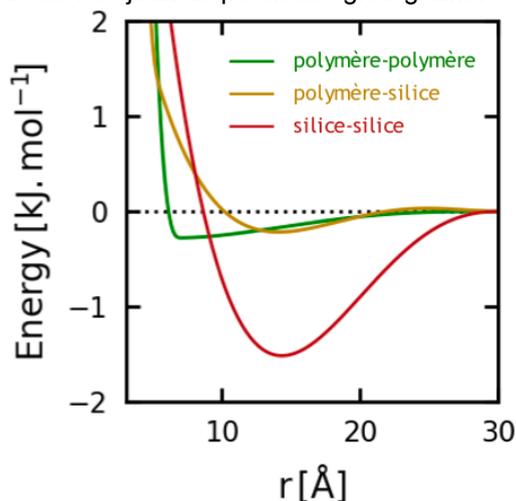
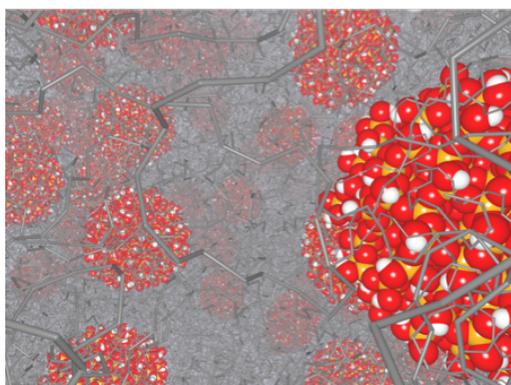


Figure 1. A) Nanoparticules de silice dispersées dans une matrice de 1,4-cis-polybutadiène. B) Potentiels gros-grains (1 monomère/1 groupe SiO<sub>2</sub> par bille) polymère-polymère, polymère-silice, et silice-silice optimisés à partir d'une trajectoire (DM) d'un grain de silice dans une matrice polymère.

**MOTS-CLEFS:** interface polymère-silice, modèles gros-grains, optimisation bayésienne, simulations mésoscopiques

<sup>1</sup> P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, N.D. Albérola, *Polymer* 43 (2002) 5577-5586.

<sup>2</sup> M. Baumgaertel, M.E. De Rosa, J. Machado, M. Masse and H.H. Winter, *Rheol Acta* 31 (1992) 75-82.

<sup>3</sup> A. Dequidt, J.G. Solano Canchaya *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 084122.

## C12 - MODÉLISATION DU CLATHRATE HYDRATE DE CO

PETUYA Claire,<sup>A</sup> MARTIN-GONDRE Ludovic,<sup>B</sup> METAIS Cyrielle,<sup>A,B</sup> DAMAY Françoise,<sup>C</sup>  
DESMEDET Arnaud<sup>A</sup>

A) Institut des Sciences Moléculaires - UMR 5255 CNRS - Univ. Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33404 Talence Cedex, France;

B) Institut UTINAM – UMR 6213 CNRS – Univ. Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray 25030 Besançon, France;

C) Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 CEA-CNRS, Bât. 563 CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Contact: [ludovic.martin@univ-fcomte.fr](mailto:ludovic.martin@univ-fcomte.fr)

Les clathrates hydrates sont des composés cristallins composés par un réseau tétraédrique de molécules d'eau constituant des cages au sein desquelles sont piégées des molécules de gaz (cf. Figure 1). Présents naturellement sur Terre et en très grande quantité, les clathrates hydrates peuvent être observés dans des environnements très variés comme les fonds océaniques ou le permafrost (sols gelés d'Alaska et de Sibérie) et sont également susceptibles d'exister sur les planètes et comètes du système solaire<sup>1</sup>. De part leurs intérêts technologiques, économiques et environnementaux, l'étude des clathrates hydrates représentent actuellement un domaine très actif de la recherche.

Le clathrate hydrate de CO est un hydrate susceptible de se former dans les conditions astrophysiques puisque que le gaz de CO est l'une des formes prédominantes du carbone dans le système solaire. Cependant, peu de travaux théoriques et expérimentaux ont été menés sur l'hydrate de CO si ce n'est l'étude conduite par Zhu et al<sup>2</sup>. et les travaux expérimentaux récents de Petuya et al<sup>3</sup>. Expérimentalement, le clathrate hydrate de CO peut se former sous deux structures cristallographiques différentes (type I et II). Zhu et al. ont démontré que l'hydrate de CO se formait préférentiellement en structure I et se transformait ensuite au bout de plusieurs semaines en structure II. L'hypothèse de cette transformation serait liée au fait que la structure II est thermodynamiquement plus stable que la structure I.

Dans ce travail, la modélisation théorique du clathrate hydrate de CO à l'aide de calculs DFT sera présentée. En particulier, les propriétés structurales et énergétiques de l'hydrate de CO seront étudiées en regard des récents résultats expérimentaux afin de mieux comprendre le rôle joué par les interactions moléculaires sur la stabilité des structures cristallographiques de ce composé nanoporeux.

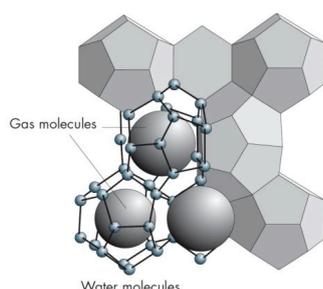


Figure 1. Représentation d'un clathrate hydrate

**MOTS-CLEFS:** clathrate hydrate, DFT, propriétés structurales, propriétés énergétiques

<sup>1</sup> Brosetta et al Eds, Gas hydrates 1: Fundamentals, Characterization and Modeling, Wiley: London (2017); Ruffine et al Eds, Gas hydrates 2: Geosciences and applications, Wiley: London, under production (2018).

<sup>2</sup> J. Zhu et al., Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate, *Nat. commun.* 5 (2014) 1-9.

<sup>3</sup> C. Petuya et al., Guest partitioning in carbon monoxide hydrate by Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem C* 121 (2017) 13798-13802.

## C13 - LE GLYCOLALDEHYDE PEUT-IL SE FORMER EN PHASE GAZEUSE DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE ?

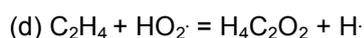
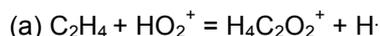
RIOT Aurélien;<sup>A</sup> SPEZIA Riccardo;<sup>A</sup> FOURRÉ Isabelle<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France ;

Contact: [isabelle.fourre@sorbonne-universite.fr](mailto:isabelle.fourre@sorbonne-universite.fr)

Parmi les quelques 200 molécules découvertes à ce jour dans le milieu interstellaire (MIS), plus de 70 sont des molécules organiques « complexes » ou COMs<sup>1</sup>. L'étude de la complexification moléculaire dans le MIS, en particulier vers des molécules prébiotiques, est un des objectifs principaux de l'astrochimie. Le glycolaldéhyde (HCOCH<sub>2</sub>OH), un des précurseurs de l'ARN, a été détecté en 2000, dans le nuage moléculaire Sagittarius B2<sup>2</sup>. Cette molécule constitue une des rares entorses au « principe d'énergie minimum »<sup>3</sup>. En effet les abondances relatives des trois isomères détectés de formule brute H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (formiate de méthyle, FM) : (glycolaldéhyde, GA) : (acide acétique, AcAc) 26:4:1, ne reflètent pas leurs énergies relatives (AcAc < FM < GA). Enfin, les modèles astrochimiques, qui privilégient la chimie sur les surfaces des grains à la chimie en phase gazeuse, peinent à reproduire les abondances observées des COMs en général, et des isomères de la molécule H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en particulier. Des études récentes ont cependant montré que la prise en compte de réactions en phase gazeuse permettent d'améliorer les abondances du formiate de méthyle<sup>4</sup> et du glycolaldéhyde<sup>5</sup>.

Dans ce travail, on s'est intéressé principalement à la formation du glycolaldéhyde en phase gazeuse, par des réactions bi-moléculaires de type cation+molécule ou radical+molécule. Les réactions suivantes, toutes exothermiques, ont été considérées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ :



Seules les réactions (a) à (c), faisant intervenir un ion moléculaire, ne présentent aucune barrière d'activation et sont donc faisables dans les conditions du milieu interstellaire (10-50 K). Elles permettent toutes les trois de former le cation du glycolaldéhyde. La réaction (c) conduit également à un précurseur du cation de l'acide acétique. La réaction (e) permet, quant à elle, de former sans barrière un des conformères du glycolaldéhyde, l'isomérisation vers le conformère le plus stable nécessitant le passage d'un état de transition situé 1,8 kcal.mol<sup>-1</sup> au-dessus des réactifs. Les différents chemins de réaction seront présentés lors de la communication.

**MOTS-CLEFS:** Astrochimie, complexification moléculaire, barrière d'activation, calculs ab initio

<sup>1</sup> Molecules in Space | I. Physikalisches Institut <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> (accessed Jun 15, 2018).

<sup>2</sup> Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Jewell, P. R. *Astrophys. J. Lett.* **2000**, *540*, L107–L110.

<sup>3</sup> M. Lattalais; F. Pauzat; Ellinger, Y.; Ceccarelli, C. *Astrophys. J.* **2009**, *696* (2), L133–L136.

<sup>4</sup> Balucani, N.; Ceccarelli, C.; Taquet, V. *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.* **2015**, *449* (1), L16–L20.

<sup>5</sup> Skouteris, D.; Balucani, N.; Ceccarelli, C.; Vazart, F.; Puzzarini, C.; Vincenzo Barone; Codella, C.; Lefloch, B. *Astrophys. J.* **2018**, *854* (2), 135.

# C14 - EXPLORATION DES MECANISMES DE POLYMERISATION MEDIES PAR DES SYSTEMES HETEROBIMETALLIQUES

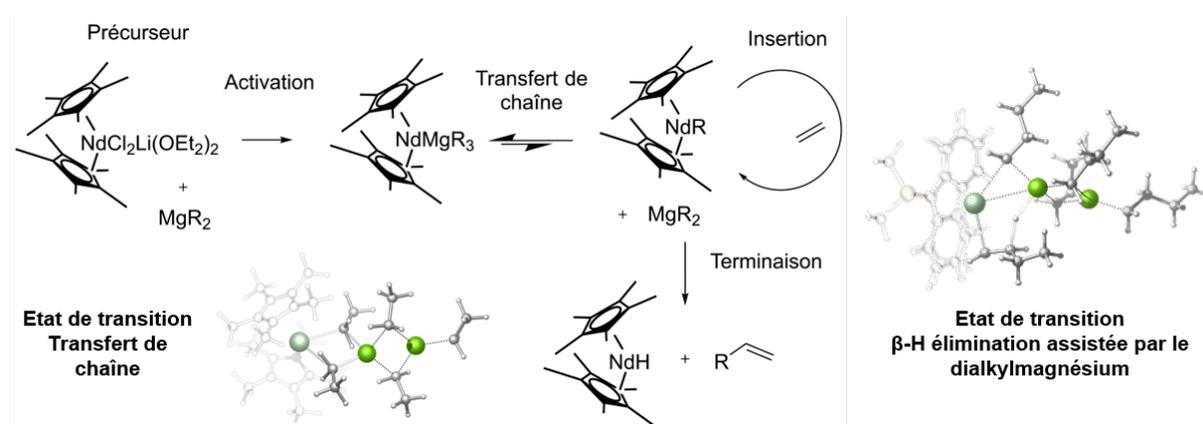
PORADOWSKI Marie-Noëlle,<sup>A</sup> BELAID Islem,<sup>B</sup> BOUAOULI Samira,<sup>A</sup> NSIRI Hajar,<sup>A</sup> THUILLIEZ Julien,<sup>C</sup> D'AGOSTO Franck,<sup>B</sup> BOISSON Christophe,<sup>B</sup> PERRIN Lionel<sup>A</sup>

A) ITEM, Institut de Chimie et de Biologie Moléculaire et Supramoléculaire, Université Lyon 1, INSA, CPE Lyon, CNRS, UMR 5246, Bat. Lederer, 42 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France; B) LCPP, Laboratoire Chimie Catalyse Polymère et Procédé (C2P2), Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne cedex, France.; C) Manufacture Michelin, 23 place des Carmes, 63040 Clermont-Ferrand, France.

Contact: [marie-noelle.poradowski@univ-lyon1.fr](mailto:marie-noelle.poradowski@univ-lyon1.fr)

Depuis sa découverte par Ziegler et Natta jusqu'à devenir un procédé industriel majeur, la polymérisation des oléfines, sa mise en œuvre et sa compréhension ont bénéficié d'un effort constant. Parmi les systèmes catalytiques de polymérisation par coordination / insertion, les complexes de néodyme ont montré leurs capacités à polymériser différentes oléfines dont l'éthylène, qui plus est en conditions d'échange de chaînes. Ce système catalytique bi-composant met en œuvre un précurseur non alkylé de néodyme et un dialkylmagnésium. Ce dernier possède deux rôles, il active le complexe de néodyme en l'alkylant, puis il sert d'agent de transfert de chaînes apportant au système catalytique un excellent contrôle de la distribution des masses molaires des chaînes de polymère (Figure 1).

Du point de vue de la modélisation, ce système catalytique présente différents enjeux : (i) la détermination de la structure de dialkylmagnésiums en solution, (ii) la caractérisation des espèces hétérobimétalliques Nd/Mg impliquées dans les processus d'activation et d'échange de chaînes, (iii) l'identification des mécanismes traduisant l'impact d'un excès de dialkylmagnésium sur la réactivité du système catalytique. La modélisation, au niveau quantique, des mécanismes impliqués lors de la polymérisation de l'éthylène catalysée par un néodymocène en présence de dialkylmagnésium a permis de rationaliser des observations macroscopiques telles que le contrôle des masses molaires, l'activité et la sélectivité de ce système catalytique homogène en présence de co-solvant coordinant.<sup>1,2</sup>



**MOTS-CLEFS:** Mécanisme, polymérisation, oléfine, néodymocène, dialkylmagnésium

<sup>1</sup> R. Ribeiro, R. Ruivo, H. Nsiri, S. Norsic, F. D'Agosto, L. Perrin, and C. Boisson, *ACS Catal.* 6 (2016) 851–860.

<sup>2</sup> I. Belaid, M-N Poradowski, S Bouaouli, J Thuilliez, L Perrin, F D'Agosto, C Boisson, *Organometallics* 2018, DIO: 10.1021/acs.organomet.8b00127

## C15 - CdSe QUANTUM DOT HOMODIMERS: DYNAMICS OF INTRA- AND INTERDOTS EXCITONS

GATTUSO Hugo,<sup>A</sup> FRESCH Barbara,<sup>B</sup> REMACLE Françoise,<sup>A</sup>

A) TPC group, Department of chemistry, B6c, Université de Liège, B4000 Liège, Belgium; B) Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova Via Marzolo 1, 35131, Padova, Italy

Contact: [hfbm.gattuso@gmail.com](mailto:hfbm.gattuso@gmail.com)

Our societal ever-increasing amount of data that must be handled leads to the emergence of new information processing technologies and devices. A recent new area of computing is relying on the use of ultrafast lasers for coherent energy (information) transfer in multi-chromophoric systems.<sup>1</sup> Indeed, the dynamical response of nanoscale systems such as Quantum Dots (QD) in solution or arrays to short femtosecond laser pulses stimuli can be exploited to generate ultrafast parallel information processing at room temperature.

To implement such a challenging outcome, it is crucial to obtain a complete description and understanding of the systems electronic properties (excited states, excitons, size and environment effects) and of the dynamics of its response to femtosecond laser pulses.

This problematic has been tackled through the modeling of CdSe QD homodimers with electronic properties described in the framework of the Effective Mass Approximation (EMA). The key properties to be computed are i) the electronic energy levels of CdSe QD ii) spectroscopic properties such as transition dipole moments of intra- and interdot electronic transitions iii) exciton couplings of both Forster energy transfers and charge transfers. Moreover, we modeled the response of the system to a sequence of femtosecond pulse stimuli in order to follow excitons populations and electronic coherences. The latter are crucial for implementing information processing and transfer on such systems.

---

**MOTS-CLEFS:** CdSe quantum dots, exciton, coherence.

---

<sup>1</sup> T.M. Yan, B. Fresch, R.D. Levine and F. Remacle, *J. Chem. Phys.* 143(2015) 064106.

# C16 - FLUORESCENCE DE L'OXYLUCIFÉRINE ET SES ANALOGUES PAR ÉTUDE QM/MM : INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT

**ZEMMOUCHE Madjid; GARCIA-IRIEPA Cristina; NAVIZET Isabelle**

*Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454, Marne-la-Vallée, France.*

Contact: [madjid.zemmouche@u-pem.fr](mailto:madjid.zemmouche@u-pem.fr)

La bioluminescence est un phénomène spectaculaire qui explique l'émission lumineuse de certains organismes vivants. Elle est causée par l'oxydation d'une molécule organique (la luciférine) en présence de dioxygène, catalysée par l'enzyme (la luciférase). La lumière vient de la relaxation du produit de la réaction : l'oxyluciférine<sup>1</sup>. Des expérimentateurs ont synthétisés des analogues de l'oxyluciférine afin d'étudier la nature chimique de l'oxyluciférine. Ils ont mesuré les spectres d'absorption et d'émission de ces analogues.

Les analogues étudiés ont été obtenus par substitution d'un atome par un autre (ex. le soufre par un carbone<sup>2</sup>) ou l'ajout de groupes chimiques (ex. un groupe Allyl sur le cycle benzothiazole<sup>3</sup>) sur la luciférine.

Nous avons effectué une étude théorique sur l'oxyluciférine des lucioles, émetteur de lumière, et de certains analogues synthétisés. Dans un premier temps des calculs de mécanique quantique (QM) de type TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311g(2d,p) ont été réalisés dans le vide afin de déterminer l'impact induit par les modifications du substrat (oxyluciférine) sur les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission. Des études de dynamique classique (MD) utilisant la mécanique moléculaire (MM) suivies de calculs utilisant des méthodes hybrides mécanique quantique/mécanique moléculaire (QM/MM) ont été utilisés pour étudier l'influence de l'environnement sur les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission. Les résultats obtenus dans cette étude ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement.

Les logiciels utilisés sont Amber16, Gaussian G09 et le couplage G09 et Tinker.

---

**MOTS-CLEFS:** Bioluminescence, oxyluciférine, QM/MM

<sup>1</sup> I. Navizet, Y. -J. Liu, N. Ferré, D. Roca-Sanjuán, R. Lindh. ChemPhysChem., 2011, 12 (17), 3064–3076.

<sup>2</sup> S. Ioka, T. Saitoh, S. Iwano, K. Suzuki, S. A. Maki, A. Miyawaki, M. Imoto and S. Nishiyama. Chem. – Eur. J., 2016, 22, 9330–9337.

<sup>3</sup> Y. Ikeda, T. Saitoh, K. Niwa, T. Nakajima, N. Kitada, S. A. Maki, M. Sato, D. Citterio, S. Nishiyama and K. Suzuki. Chem. Commun., 2018, 54, 1774—1777

## C17 - STRUCTURE ET DYNAMIQUE DE LA S-NITROSO-CYSTEINE: IMPLICATIONS POUR L'ETUDE DE PROTEINES ASSOCIEES AU CANCER

**BIGNON Emmanuelle**,<sup>A</sup> **MASHKOOR Maliha**,<sup>A</sup> **PAPALEO Elena**<sup>A, B</sup>

A) *Computational Biology Laboratory, Danish Cancer Society Research Center, Strandboulevarden 49, 2100 Copenhagen, Denmark*; B) *Translational Disease Systems Biology, Faculty of Health and Medical Sciences, Novo Nordisk Foundation Center for Protein Research, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark.*

Contact: [embi@cancer.dk](mailto:embi@cancer.dk)

L'oxide nitrique (NO) tient un rôle important dans les chemins de signalisation rédox des cellules. De fait, il peut réagir avec les cystéines, induisant la formation de S-nitrosothiols, dont l'implication dans un certain nombre de phénomènes biochimiques et physiologiques a été prouvée, et ceci dans une très grande variété d'organismes vivants<sup>1</sup>. Les mécanismes de régulation induits par la S-nitrosylation des protéines et leurs implications dans le développement des cellules cancéreuses ont fait l'objet de nombreuses études, majoritairement expérimentales. Il a été prouvé que des milliers de protéines peuvent être S-nitrosylées *in vivo*, et la dérégulation de ce processus serait impliquée dans divers types de maladies graves, y compris l'apparition, la progression du cancer, ainsi que la résistance des cellules cancéreuses face aux traitements. Ainsi, la compréhension du comportement structurel des protéines S-nitrosylées (SNO-protéines) et de la réactivité des thiols est d'une importance capitale pour le développement de nouvelles thérapies anticancéreuses. Il y a actuellement un véritable manque d'information concernant les caractéristiques structurales et électroniques de la cystéine nitrosylée, avec seulement quelques structures RMN et RX de SNO-protéines rapportées. Dans de telles situations, la modélisation moléculaire s'est avérée être un outil efficace pour étudier les caractéristiques structurales et dynamiques des biomolécules<sup>2</sup>. La cystéine nitrosylée (CysNO) présente une chimie très complexe, due à la présence de deux structures de résonance mineures mais antagonistes, présentant des structures électroniques très différentes. Par conséquent, il est difficile d'obtenir une description précise de la densité électronique du motif -SNO et de la nature de la liaison S-N, et la prédiction de ses propriétés chimiques requiert l'utilisation de méthodes quantiques de haut niveau<sup>3</sup>. Evidemment, le coût en temps de calcul de telles méthodes est prohibitif pour l'étude de grands systèmes tels que les SNO-protéines. Des efforts ont donc été réalisés dans l'optique de développer des paramètres de champ de force pour la CysNO (AMBER et GROMOS), afin de pouvoir simuler le comportement dynamique des protéines S-nitrosylées<sup>4,5</sup>. Néanmoins, la précision et l'efficacité de ces paramètres n'a pas fait l'objet d'une validation approfondie et doit encore être testée. Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire classiques sur une sélection de protéines pour lesquelles les structures expérimentales contenant CysNO sont disponibles. Les conformations échantillonnées en utilisant les deux jeux de paramètres différents ont été confrontées aux structures expérimentales afin de valider leur capacité à reproduire le comportement de CysNO. Cette vérification nous a permis d'étudier les propriétés dynamiques de protéines S-nitrosylées, et leur implication dans les mécanismes du cancer. Ce projet est supporté par une bourse Benzon Investigator Grant 2017-2019 (numéro ABF-0-0(241)), le financement PRACE DECI-13th HPC CHAPREDO, le DeIC Pilot Project 2016-2017 sur l'infrastructure danoise COMPUTEREOME, et un financement LISA-CINECA RedoXC (HPL13PEJU2).

---

**MOTS-CLEFS:** Modifications post-translacionnelles, protéines, S-nitrosylation, cancer, dynamique moléculaire classique

<sup>1</sup> Hess, D. T., Matsumoto, A., Kim, S. O., Marshall, H. E., and Stamler, J. S. *Nature reviews Molecular cell biology* 6 (2005) 150.

<sup>2</sup> Karplus, M., and McCammon, J. A. *Nature Structural and Molecular Biology* 9 (2002) 646.

<sup>3</sup> Khomyakov, D. G., and Timerghazin, Q. K. *The Journal of Chemical Physics* 147 (2017) 044305.

<sup>4</sup> Han, S. *Biochemical and biophysical research communications* 377 (2008) 612-616.

<sup>5</sup> Petrov, D., Margreitter, C., Grandits, M., Oostenbrink, C., and Zagrovic, B. *PLoS Computational Biology* 9 (2013) e1003154.

## C18 - COMPLEXATION DES CATIONS ZINC, MANGANÈSE ET CALCIUM PAR DES FLAVONOLS

**JANI THAVILIGADU Diksha; MONCOMBLE Aurélien; CORNARD Jean-Paul**

*Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIR - Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, F-59000 Lille, France*

Contact: [d.jani-thaviligadu@ed.univ-lille1.fr](mailto:d.jani-thaviligadu@ed.univ-lille1.fr)

Les flavonoïdes sont des composés organiques naturels qui sont connus pour leurs nombreuses propriétés thérapeutiques. Plusieurs travaux ont été menés dans le but d'améliorer leurs propriétés biologiques<sup>1,2</sup> notamment la complexation d'ions métalliques. Notre étude porte sur l'interaction des cations métalliques avec la quercétine et la morine qui sont des flavonols, une sous-famille des flavonoïdes afin de mieux appréhender la régio-sélectivité des réactions de complexation. Nous nous intéressons plus précisément aux éléments de la période 4 : calcium, manganèse et zinc qui ont, respectivement une couche d vide, à moitié remplie et remplie.

Ces systèmes nécessitent une étude approfondie pour chaque ligand et métal. Le couplage des calculs de chimie quantique avec les techniques spectroscopiques a permis de mettre au point une méthode robuste pour étudier la régio-sélectivité des mécanismes de complexation.

La problématique a été abordée théoriquement en faisant appel aux méthodes de DFT pour l'optimisation de la structure des ligands ainsi que de tous les complexes probables formés suite à l'ajout des métaux. La TD-DFT a été utilisée pour calculer les transitions électroniques. Les fonctionnelles PBE0 et B3LYP et la base 6-311+G\*\* ont été choisies car elles permettent une bonne reproduction des spectres électroniques des deux ligands. Pour décrire la solvation des complexes, un modèle semi-explicite a été utilisé : le modèle PCM a été associé à des molécules de solvant introduites dans la sphère de coordination du métal. Etant donné que la quercétine et la morine sont des ligands multi-sites, avec respectivement 3 et 4 sites potentiels, il est impératif de tenir compte de tous les choix possibles, ce que nous amène à 24 possibilités pour la quercétine et 30 possibilités pour la morine pour chaque cation. Parallèlement, d'un point de vue expérimental, la réaction de complexation a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible, à pH fixe, et les données spectrales ont été traitées par chimométrie.

Le traitement et l'interprétation des données consistent à faire une superposition des transitions électroniques calculés avec le spectre des complexes obtenus par chimométrie. Pour chaque couple ligand-métal, un complexe de stœchiométrie 1:1 a été obtenu. Cependant, on a pu mettre en évidence que le site de fixation mis en jeu n'est pas le même dans chaque cas. Par ailleurs, le caractère des liaisons formées suite à la complexation a été étudié à l'aide de la méthode QT-AIM.

---

**MOTS-CLEFS:** flavonols, TD-DFT, QT-AIM, complexes

<sup>1</sup> Andrana Karla Calgarotto and others, 'Antitumor Activities of Quercetin and Green Tea in Xenografts of Human Leukemia HL60 Cells', *Scientific Reports*, 8.1 (2018).

<sup>2</sup> Shahabuddin Memon, 'Synthesis, Characterization and Biological Activity of Mn(II)-Morin Complex', *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 17.2 (2016).

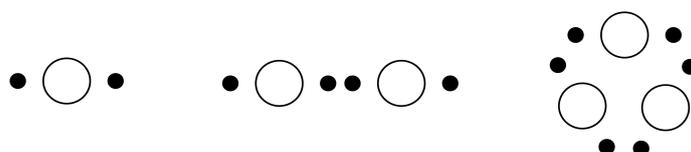
## C19 - BRISURE DE SYMETRIE MCSCF DANS LE TRIMERE DE BERYLLIUM

**REINHARDT Peter; PILMÉ Julien**

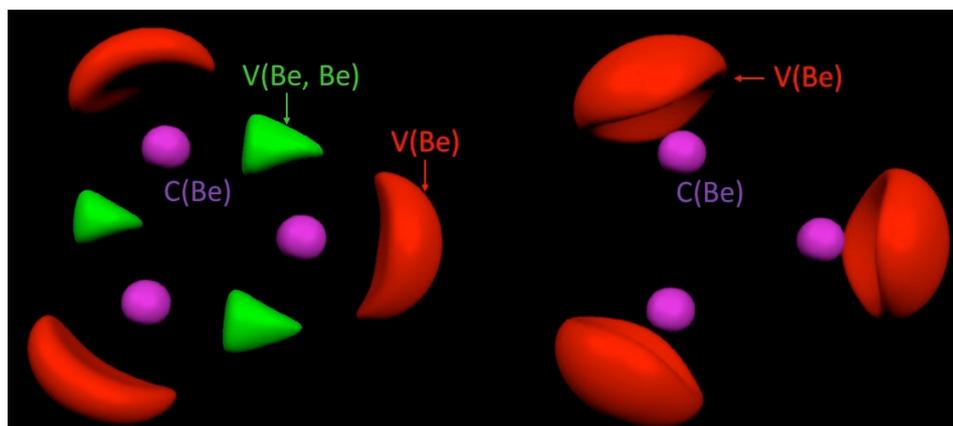
Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France et CNRS UMR7616

Contact: [Peter.Reinhardt@sorbonne-universite.fr](mailto:Peter.Reinhardt@sorbonne-universite.fr)

Par un simple raisonnement qualitatif (corrélation gauche-droite dans l'atome, électrons appariés stabilisant une liaison), on peut comprendre la différence notable de stabilité entre le dimère  $\text{Be}_2$  (énergie de cohésion d'environ 2.5 kcal/mol) et le trimère  $\text{Be}_3$  (env. 27 kcal/mol).



Ce raisonnement est confirmé par des calculs MCSCF montrant de fortes valeurs pour la densité entre les atomes de béryllium dans le trimère. Cependant, il existe une autre solution, plus basse en énergie, qui devient quasiment dégénérée avec la précédente quand la corrélation dynamique est incluse. Au-delà de la simple analyse de la fonction d'onde nous proposons dans cette contribution, d'analyser cette brisure de symétrie – bien connue au niveau Hartree-Fock pour d'autres systèmes – en termes d'analyse de la fonction de localisation électronique ELF mais également au moyen d'analyse Valence Bond.



Domaines de Localisation ELF (ELF=0.85) pour les 2 solutions du trimère  $\text{Be}_3$ . Même géométrie, deux densités différentes.

**MOTS-CLEFS:** Clusters de béryllium, calculs MCSCF, ELF, corrélation électronique

## C20 - GENERALISATION DES CONCEPTS DE SENIORITE ET D'IONICITE

PEREZ Thomas,<sup>A</sup> CASSAM-CHENAI Patrick<sup>A</sup>

A) LJAD, UMR 7351, Université Côte d'Azur, 06100 Nice, France

Contact: [tperez@unice.fr](mailto:tperez@unice.fr)

Nous présenterons des versions généralisées des concepts de séniorité (récemment réintroduit en chimie quantique)<sup>1</sup> et d'ionicité (au sens de la méthode des liaisons de valence)<sup>2</sup>. Ces nombres généralisés comptent respectivement les couches électroniques partiellement occupées et entièrement occupées, pour n'importe quelle partition de l'espace des orbitales en couches<sup>3</sup>. Nous introduirons les opérateurs hermitiens de projection sur les espaces correspondant à des valeurs définies de séniorité ou ionicité généralisées. La séniorité généralisée permet d'établir des hiérarchies d'espaces d'interaction de configurations plus fines que celles basées sur la séniorité « ordinaire ». Nous illustrerons une telle hiérarchie sur l'exemple de la molécule de buckminsterfullerène C<sub>60</sub>.

---

**MOTS-CLEFS:** Séniorité, Ionicité, Hiérarchie d'espaces d'interaction de configurations

---

<sup>1</sup> L. Bytautas, T.M. Henderson, C.A. Jiménez-Hoyos, J.K. Ellis, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 135, 044119 (2011)

<sup>2</sup> M. Simonetta, E. Gianinetti, I. Vandoni, J. Chem. Phys. 48, 1579 (1968)

<sup>3</sup> T. Perez, P. Cassam-Chenaï, J. Math. Chem. 56: 1428, (2018). <https://doi.org/10.1007/s10910-018-0863-z>

## C21 - DECOMPOSITION DU COUPLAGE D'ÉCHANGE MAGNETIQUE : THEORIE ET APPLICATIONS

DAVID Grégoire;<sup>A</sup> GUIHERY Nathalie;<sup>B</sup> MALRIEU Jean-Paul;<sup>B</sup> FERRÉ Nicolas<sup>A</sup>

A) Institut de Chimie Radicalaire, UMR7273, Avenue de Escadrille Normandie Niemen, 13013 Marseille, France ;

B) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Contact: gregoire.david@univ-amu.fr

L'étude des systèmes magnétiques est un défi méthodologique bien connu en chimie quantique. Les méthodes post Hartree-Fock (Interaction de Configurations, ...) permettent souvent d'obtenir une bonne description de ces systèmes grâce à la prise en compte de leur caractère multi-configurationnel et fournissent un guide conceptuel pour leur étude. Néanmoins leur coût computationnel important impose parfois de se tourner vers des approches théoriques plus simples. La méthodologie DFT/Kohn-Sham est mono-déterminantale et ne permet donc pas une description correcte des états de bas spin couches ouvertes. Cependant la possibilité existe d'exploiter les solutions dites Broken-Symmetry pour obtenir une estimation de propriétés comme l'interaction d'échange magnétique ( $J$ ). Dans le but de mieux comprendre la physique des systèmes à deux centres magnétiques, une méthode d'extraction des trois différentes contributions de  $J$  a été mise au point par notre équipe : l'échange direct ( $J_0$ ) des orbitales magnétiques, l'échange cinétique ( $\Delta J_{KE}$ ) permettant la délocalisation des orbitales magnétiques et la polarisation des orbitales de cœur ( $\Delta J_{CP}$ ). La méthode proposée est basée sur une relaxation partielle des orbitales jouant un rôle dans chacune des contributions citées (Figure 1)<sup>1</sup>.

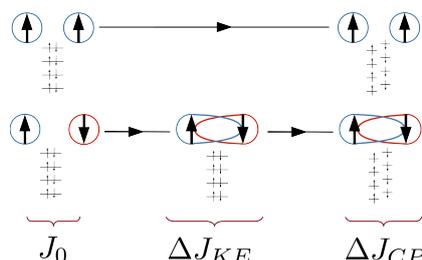


Figure 1. Schéma de la méthode du chemin de décomposition

Dans cette communication, je présenterai un aperçu des différentes avancées sur l'exploitation du chemin de décomposition tant d'un point de vue applicatif que méthodologique. En effet, son implémentation dans le logiciel Orca offre de nouvelles possibilités d'applications. L'extraction des différentes contributions permet une analyse fine de l'interaction d'échange magnétique en termes de paramètres méthodologiques effectifs ou en termes de modifications chimiques, comme par exemple l'influence de substitutions sur les ligands pontant dans des dimères de cuivre II. Bien que la physique de la contribution d'échange cinétique soit maintenant bien comprise dans notre approche<sup>2</sup>, le traitement de la polarisation en spin n'est pas encore optimale dû au problème de contamination en spin des déterminants polarisés en spin<sup>3</sup>. Pour traiter ce problème, général aux approches type Broken-Symmetry, nous travaillons sur une nouvelle méthode basée sur un raisonnement proche des méthodes type fonction d'onde. Cette méthode, au coût computationnel négligeable, apparaît comme une nouvelle voie prometteuse pour traiter les effets de polarisation en spin en s'affranchissant des problèmes de contamination en spin.

**MOTS-CLEFS:** DFT, Broken Symmetry, Magnétisme moléculaire.

<sup>1</sup> E. Coulaud, J.-P. Malrieu, N. Guihéry, N. Ferré, *J. Chem. Theory Comput.*, 9 (2013) 3429-3436.

<sup>2</sup> G. David, N. Guihéry, N. Ferré, *J. Chem. Theory Comput.*, 13 (2017) 6253-6265.

<sup>3</sup> N. Ferré, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 143758-14382.

## C22 - TOOLS FOR THE EXTRACTION OF SIMPLE MODEL HAMILTONIANS : APPLICATION TO IRON-SULFUR MOLECULES

CHILKURI Vijay Gopal<sup>A</sup>, DeBEER\_Serena<sup>B</sup>, NEESE Frank<sup>A</sup>

A) Max-Planck-Institute for Coal Research, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim an der Ruhr, Germany;

B) Max-Planck-Institute for Chemical Energy conversion, Stiftstrasse 34-36, Mülheim an der Ruhr, Germany

Contact: [vijay.gopal.c@gmail.com](mailto:vijay.gopal.c@gmail.com)

Homo- and mixed-valent Iron-Sulfur (FeS) molecules present a dense low energy spectrum<sup>1,2</sup>. This feature of FeS molecules plays a central role in inducing the flexibility of the type of reactions catalyzed by proteins containing FeS cofactors<sup>3</sup>. In order to understand the functioning of such molecules a simple model which can reproduce the electronic properties of few low lying states is required. We present new tools to extract and interpret a simple model Hamiltonian for FeS dimer capable of predicting functional and spectroscopic properties<sup>1</sup>. Magneto-structural correlation is analyzed using the simple Angular Overlap Model<sup>4,5</sup> and the extracted model Hamiltonian parameters. The effect of geometry perturbations of the second coordination sphere on the MCD spectrum of mixed-valent dimers is presented. Finally, we present some perspectives towards the possibility of the extension of the model Hamiltonian to larger FeS clusters such as Cubanes and protein cofactors.

---

**MOTS-CLEFS:** Model Hamiltonians, Double Exchange, Iron-Sulfur, *Ab Initio* Ligand Field Theory.

---

<sup>1</sup> M. K. Johnson, E. C. Duin, B. R. Crouse, M. P. Golinelli, and J. Meyer, In *Spectroscopic Methods in Bioinorganic Chemistry*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC 692 (2009) 286–301.

<sup>2</sup> S. Sharma, K. Sivalingam, F. Neese, and G. K.-L. Chan, *Nature Chemistry* 6 (2014) 927–933.

<sup>3</sup> B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, and L. C. Seefeldt, *Chemical Reviews* 114 (2014) 4041–4062.

<sup>4</sup> B. N. Figgis, and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, 2000 ed.; John Wiley & Sons, Ltd 14 (2000) 449–450.

<sup>5</sup> M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam, and F. Neese, In *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II*; D. M. P. Mingos, P. Day, and J. P. Dahl, Eds.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg 143 (2011) 149–220.

# C23 - ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS FOR METALLIC SURFACES BY BLOCK LOCALIZED WAVE FUNCTIONS: IMPLEMENTATION AND APPLICATIONS

STAUB Ruben;<sup>A</sup> STEINMANN Stephan<sup>A</sup>

A) Univ Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS Université Lyon 1, Laboratoire de Chimie UMR 5182, 46 allée d'Italie, F-69364, LYON, France.

Contact: [stephan.steinmann@ens-lyon.fr](mailto:stephan.steinmann@ens-lyon.fr)

The use of localized orbitals can be exploited to achieve near linear density functional theory computations.<sup>1</sup> At the same time, the approach based on absolutely localized molecular orbitals (ALMO, also known as block localized wave function, BLW) allows to gain insight in the system, decomposing the interaction energy in (1) "frozen" term, accounting for the attraction due to electrostatic and dispersion interactions, modulated by Pauli repulsion, (2) the variationally assessed polarization energy and (3) the charge-transfer.<sup>2</sup> This method has so far been applied to molecular systems and liquids. However, its standard version is not compatible with partially occupied orbitals (i.e. electronic smearing). As a consequence, metallic surfaces cannot be treated. Herein, we demonstrate that common simplifications used in ensemble DFT cannot be rigorously applied within the BLW formalism. Hence the exact approach, which has an exponential complexity, is impractical. However, under a basic mean field approximation, we are able to formulate a simple, practical extension of BLW to fractionally occupied orbitals. This method has been implemented in CP2K. As illustrative examples, we have analyzed the adsorption energy profiles of various adsorbates on Pt(111), from physisorption ( $\text{H}_2\text{O}$ ) to strong chemisorption ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Our results show that polarization and charge-transfer effects both contribute significantly at the adsorption minimum for all studied systems. The energy decomposition analysis provides details with respect to competing adsorption sites (e.g., CO on atop, vs. hollow sites) and elucidates the respective importance of polarization and charge transfer for the increased adsorption energy of  $\text{H}_2\text{S}$  compared to  $\text{H}_2\text{O}$  (see Figure 1). Our development will enable a deep understanding of the impact of charge transfer on catalytic processes and might lead to significant computational speed-ups for solid/liquid interfaces.

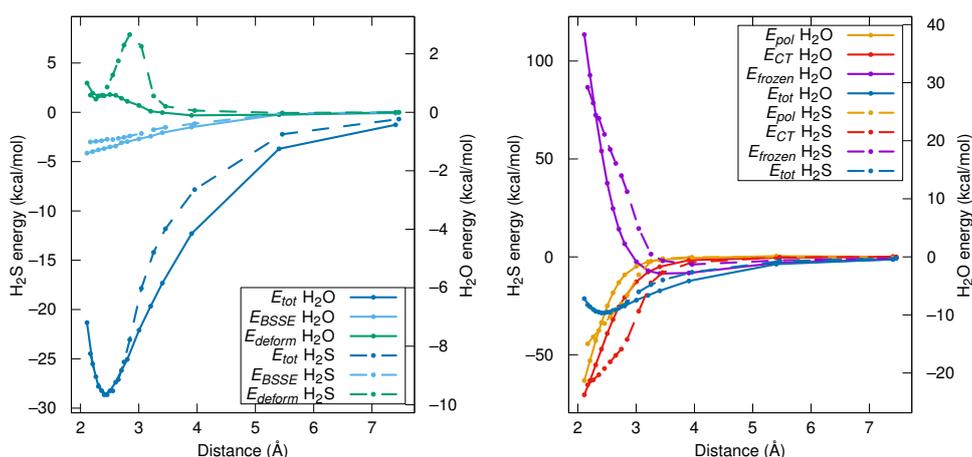


Figure 1. Energy decomposition analysis for  $\text{H}_2\text{O}$  (full lines) and  $\text{H}_2\text{S}$  (broken lines) on Pt(111).

**MOTS-CLEFS:** DFT, Absolutely localized molecular orbitals, Adsorption, Metal Surface.

<sup>1</sup> R. Khaliullin, J. VandeVondele and J. Hutter, *Journal of Chemical Theory and Computation* 9 (2013) 4421.

<sup>2</sup> S. Steinmann, C. Corminboeuf, W. Wu and Y. Mo, *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 5467.

## C24 - TRANSFORMATION DE SIMILARITE ET TRAITEMENT LOCAL DE LA METHODE DE CLUSTER COUPLES POUR DES CALCULS PRECIS ET RAPIDES D'ENERGIES D'EXCITATION ELECTRONIQUES

**DEMOULIN Baptiste,<sup>A</sup> DUTTA Achintya K.,<sup>B</sup> BERRAUD-PACHE Romain,<sup>A</sup> NOOIJEN Marcel;<sup>C</sup> NEESE Frank ;<sup>A</sup> IZSÁK Róbert<sup>A</sup>**

A) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany; B) Chemistry Department, IIT Bombay, Powai, Mumbai-400076, India; C) Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

Contact: [bdemoulin@kofo.mpg.de](mailto:bdemoulin@kofo.mpg.de)

Le développement de matériaux aux activités optiques innovantes nécessite des prédictions précises des états excités électroniques des molécules organiques. En chimie quantique, la famille de méthodes dite de clusters couplés (CC) regroupe des méthodes parmi les plus précises, simples d'utilisation et améliorables de façon systématiques, en particulier pour l'état fondamental. Habituellement, elles sont étendues aux états excités dans les formalismes dits d'« Équation du Mouvement » (EOM) ou de « Réponse Linéaire » (LR). Nooijen et al. ont proposé une alternative fondée sur une seconde transformation de similarité (ST) appliquée au Hamiltonien EOM-CC, définissant ainsi la méthode STEOM-CC<sup>3</sup>. En la paramétrant avec les amplitudes obtenues par le calcul des potentiels d'ionisation (EOM-IP) et des affinités électroniques (EOM-EA), cette transformation permet de découpler les excitations simples et doubles, réduisant ainsi la diagonalisation finale à l'espace des excitation simples (CIS) et résultant en un dimensionnement formel du calcul similaire à la TD-DFT, avec cependant les effets des excitations d'ordre supérieur pris en compte dans la formulation de la théorie. Par ailleurs, des méthodes dite locales, dans lesquelles chaque paire d'électron possède son propre espace virtuel décrit en termes d'orbitales naturelles correspondant à cette paire (Pair Natural Orbitals, PNOs), elles-mêmes exprimées en termes de domaines d'orbitales atomiques projetées (PAOs) ont réduit le dimensionnement du calcul CCSD sur l'état fondamental, et ont permis des calculs CC de routine sur des systèmes moléculaires de plusieurs centaines d'atomes, sous le nom de DLPNO-CCSD<sup>4</sup>. Récemment développée par Dutta et al., la méthode *bt*-PNO-STEOM-CCSD<sup>5</sup> prend les amplitudes DLPNO-CCSD de l'état fondamental et les utilise, après une transformation inverse ( « *back transformation* », *bt*), dans les équations EOM-IP et EOM-EA dans leur forme canonique. Cette approche étend le domaine d'application de STEOM, dont on a déjà pu prouver la robustesse et la versatilité pour les excitations de valence, de Rydberg et de transfert de charge, surpassant dans ce domaine les méthodes EOM-CCSD et CC2.

Dans cette contribution, nous proposons une nouvelle implémentation, incluant des développements algorithmiques récents qui permettent de traiter entièrement les équations EOM-IP<sup>6</sup> et EOM-EA<sup>7</sup> dans le formalisme DLPNO, et réduisant encore le coût global de *bt*-PNO-STEOM-CCSD. Nous montrons que cette nouvelle méthode, baptisée DLPNO-STEOM-CCSD, est aussi précise que la précédente pour les excitations de valence, de Rydberg et de transfert de charge, avec des améliorations sensibles dans les temps de calculs, ce qui la rend compétitive avec la TD-DFT pour des molécules de taille moyenne (entre 50 et 100 atomes).

---

**MOTS-CLEFS:** États excités, coupled cluster, equation of motion coupled cluster, DLPNO, spectroscopie UV/Vis

<sup>3</sup> M. Nooijen and R. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997), 6441-6448

<sup>4</sup> C. Riplinger and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 138 (2013)

<sup>5</sup> A. K. Dutta, M. Nooijen, F. Neese and R. Izsák, *J. Chem. Theory Comput.*, 14 (2018), 72-91

<sup>6</sup> A. K. Dutta, M. Saitow, C. Riplinger, F. Neese and R. Izsák, *J. Chem. Phys.*, *Accepted*

<sup>7</sup> A. K. Dutta, M. Saitow, B. Demoulin, C. Riplinger, F. Neese and R. Izsák, *In preparation*

## C25 - LES PSEUDO-POTENTIELS MOLECULAIRES POUR L'ETUDE DES PROPRIETES ET REACTIONS CHIMIQUES

PUNTER Alexander;<sup>A</sup> CARISSAN Yannick;<sup>A</sup> NAVA Paola<sup>A</sup>

A) Aix-Marseille Université, Marseille, France

Contact: [alexander.punter@etu.univ-amu.fr](mailto:alexander.punter@etu.univ-amu.fr)

Les pseudo-potentiels sont une méthode établie pour simplifier les calculs moléculaires, et consistent en le remplacement de particules, d'atomes ou de groupes d'atomes traités explicitement, par des fonctions mathématiques rapides à évaluer.

Notre but est d'ajouter au rang des utilisations possible de ces méthodes une vision moléculaire. Nous nous attendons à ce que ces méthodes soient utiles d'une part pour réduire la complexité des calculs moléculaires, particulièrement pour de grandes molécules, et d'autre part pour permettre d'examiner les propriétés des systèmes en ne traitant explicitement que peu d'électrons (par exemple, les systèmes  $\pi$ ).

Nous avons optimisé une série de potentiels pour une sélection de groupes organiques simples. Les propriétés électroniques principales sont bien reproduites à l'aide des pseudo-potentiels (énergies HOMO, de 1<sup>ère</sup> ionisation et d'excitation), qui se transfèrent bien à des molécules plus grandes. Il nous est aussi possible d'optimiser les géométries. Récemment, nous avons utilisé les pseudo-potentiels pour reproduire les spectres de Dichroïsme Circulaire Électronique de molécules chirales organiques, dans lesquels les excitations spécifiques correspondant à la référence peuvent être identifiées clairement et bien reproduites. Actuellement, nous visons à améliorer la précision de notre méthode et élargir son champ d'applicabilité.

---

**MOTS-CLEFS:** pseudo-potentiels;  $\pi$ -systèmes; dichroïsme circulaire électronique.

## C26 - ÉTUDE DE LA REACTION DE TAUTOMÉRIE PAR SPECTROSCOPIE POMPE-SONDE

**CASIER Bastien,<sup>A</sup> CAPRON Nathalie,<sup>A</sup> CARNIATO Stéphane,<sup>A</sup> SISOURAT Nicolas<sup>A</sup>**

A) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie-Physique, Matière et Rayonnement, F-75005, Paris, France

Contact: [bastien.casier@upmc.fr](mailto:bastien.casier@upmc.fr)

La réaction de tautomérie est un équilibre chimique entre deux isomères de constitution. Très dépendantes de la température, du pH et de la nature du solvant, ces molécules sont souvent comparées à des caméléons pour leur aptitude à s'adapter à leur environnement<sup>1</sup>. Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié ce processus au sein d'une petite molécule organique "test" : l'acétylacétone (ACAC).

Nous avons cherché à simuler une expérience pompe-sonde afin de proposer une analyse simple permettant de suivre en temps réel la réaction de tautomérie. Une telle investigation est essentielle afin d'obtenir une description détaillée du mécanisme ainsi que ses multiples voies réactionnelles. La partie pompe consiste en une excitation vibrationnelle par impulsion laser intense et ultracourte dans l'infra-rouge moyen. Pour préparer le paquet d'ondes vibrationnel, nous nous sommes placés dans l'approximation harmonique. La fréquence du champ laser a été prise à la résonance du mode normal de la liaison O-H (liaison impliquée dans la réaction de tautomérie). Une transformation de Wigner-Ville a ensuite été appliquée sur le paquet d'ondes total du système afin de passer de l'espace des fonctions d'ondes à un espace des phases (espace des positions et des impulsions). Le paquet d'ondes a alors été propagé classiquement via Gaussian09<sup>2</sup>. Pour la partie sonde, nous avons choisi la spectroscopie de photoélectrons. Nous avons développé un code fondé sur la méthode OVGf (Outer Valence Green's Function). La méthode OVGf est un procédé mathématique simple de résolution des équations de Dyson basé sur un développement perturbatif au troisième ordre<sup>3</sup>. Dans la grande majorité des cas, les premiers potentiels d'ionisation (HOMO, HOMO-1, ...) des électrons de valence d'une molécule sont caractéristiques de son environnement chimique. Ainsi est-il suffisant de suivre ces potentiels d'ionisation au cours de la transformation. Nous avons donc appliqué cette méthode sur les différentes géométries adoptées par la molécule le long de son chemin réactionnel, et en particulier sur l'état de transition<sup>4</sup>. Ces géométries ont été obtenues via la méthode du Nudged Elastic Band (NEB)<sup>5</sup>.

---

**MOTS-CLEFS:** Expérience pompe-sonde, OVGf et dynamique quantique

---

<sup>1</sup> Alagona, G. and Ghio, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 108 (2008) 1840

<sup>2</sup> Frisch, M.J. *et al.*, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013)

<sup>3</sup> Cederbaum, L.S and Domcke, W., Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy in *Advances in Chemical Physics*; Eds : Prigogine, I.; Rice, S.A.; John Wiley & Sons; (1977) 205

<sup>4</sup> Capron, N.; Casier, B.; Sisourat, N.; Piancastelli, M.N.; Simon, M.; Carniato, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 19991

<sup>5</sup> Henkelman, G.; Uberuaga, B.P.; Jónsson, H., *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 9901

## C27 - CALCULS RELATIVISTES POUR L'IDENTIFICATION DE NOUVELLES ESPÈCES CHIMIQUES AUX ULTRA-TRACES

SERGENTU Dumitru-Claudiu,<sup>A,B</sup> GUO Ning,<sup>A</sup> TEZE David,<sup>A,B</sup> CHAMPION Julie,<sup>A</sup> MONTAVON Gilles,<sup>A</sup> GALLAND Nicolas,<sup>B</sup> MAURICE Rémi<sup>A</sup>

A) SUBATECH, UMR 6457, IN2P3/IMT Atlantique/Université de Nantes, Nantes, France; B) CEISAM, UMR 6230, Université de Nantes, Nantes, France.

Contact: [remi.maurice@subatech.in2p3.fr](mailto:remi.maurice@subatech.in2p3.fr)

Révéler ou identifier de nouvelles espèces chimiques peut s'avérer impossible du seul point de vue expérimental lorsque l'on travaille aux « ultra-traces ». Les outils spectroscopiques standards sont inadaptés pour de telles conditions, et peu d'informations ressortent des expériences. La charge moléculaire peut par exemple être obtenue par des techniques d'électromigration ou de chromatographie, tandis que des changements de spéciation peuvent être indirectement étudiés par les méthodes de compétition (entre deux phases).

Dans cet exposé, nous nous focaliserons sur l'identification de nouvelles espèces chimiques de l'astate (At,  $Z = 85$ ). Il existe un intérêt fondamental pour ce travail, la chimie de cet élément étant particulièrement méconnue, mais aussi pratique en raison du fort potentiel de l'isotope At-211 pour la radiothérapie alpha ciblée<sup>1</sup>. L'astate est un élément lourd, et puisque sa couche  $6p$  est généralement incomplète dans les composés qu'il forme, les calculs quantiques se doivent de prendre en compte les effets relativistes dont le couplage spin-orbite.

Nous montrerons dans un premier temps que la méthode SO-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité incluant le couplage spin-orbite) est suffisamment précise pour calculer ou prédire des constantes d'équilibre entre des unités de base de l'astate et des ligands inorganiques<sup>2</sup>. Ensuite, nous montrerons que les calculs SO-DFT peuvent discriminer deux hypothèses qui ne peuvent l'être sur la seule base des informations expérimentales, dans le cadre de la détermination du diagramme de Pourbaix de l'astate ( $E$ -pH), pour arriver à l'identification définitive de  $\text{AtO}(\text{OH})_2^-$ <sup>3</sup>. Pour finir, nous profiterons de calculs, en amont des expériences, pour prédire avec succès le petit domaine expérimental à sonder en solution aqueuse pour mettre en évidence un ion « exotique » de l'astate, le composé trihalogéné  $\text{IAtBr}^-$ <sup>4</sup>.

---

**MOTS-CLEFS:** Identification, astate, ultra-traces, couplage spin-orbite, théorie de la fonctionnelle de la densité.

<sup>1</sup> D. S. Wilbur, *Nature Chemistry* 5 (2013) 246.

<sup>2</sup> D.-C. Sergentu, G. David, G. Montavon, R. Maurice, and N. Galland, *Journal of Computational Chemistry* 37 (2016) 1345–1354.

<sup>3</sup> D.-C. Sergentu, D. Teze, A. Sabatié-Gogova, C. Alliot, N. Guo, F. Bassal, I. da Silva, D. Deniaud, R. Maurice, J. Champion, N. Galland, and G. Montavon, *Chemistry—A European Journal* 22 (2016) 2964–2971.

<sup>4</sup> N. Guo, D.-C. Sergentu, D. Teze, J. Champion, G. Montavon, N. Galland, and R. Maurice, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 15369–15372.

## C28 - ÉTUDE RASPT2 DES ETATS EXCITES A TRANSFERT DE CHARGE DE $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ ET $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$

DUBOSQ Clément,<sup>A</sup> GERVAIS Benoit<sup>B</sup>

A) LCPQ – IRSAMC UMR 5626, CNRS, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 09, France ;

B) CIMAP UMR 6252, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, Boulevard Henri Becquerel BP5133, 14070 Caen cedex 5, France.

Contact: gervais@ganil.fr, clement.dubosq@irsamc.ups-tlse.fr

L'étude de la photo-excitation d'halogénures en solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. En phase gaz, les halogénures n'ont pas d'états excités électroniques stables et l'absorption d'un photon mène à l'ionisation de l'anion. En milieu aqueux à l'inverse, l'interaction avec l'eau permet l'existence d'états excités à transfert de charge vers le solvant (CTTS). Une fois cet état excité formé, deux processus peuvent se produire. Soit l'électron se solvate, soit il se recombine avec le radical neutre dont il est issu. Expérimentalement, un phénomène de recombinaison géminée rapide et efficace est observé pour  $OH^-$  et  $F^-$  dans un intervalle de temps inférieur à 1 ps. Cette recombinaison rapide n'est pas observée pour les autres halogénures.

Pour comprendre la spécificité de ce phénomène, nous avons étudié des agrégats  $F^-(H_2O)_{n=1-7}$  et  $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$  au niveau RASPT2. Les propriétés électroniques et structurales de ces deux systèmes ont été aussi bien étudiées sur les géométries de l'état fondamental que sur les géométries du premier état excité. Deux séries de géométries sur le premier état excité de  $F^-(H_2O)_{n=1-7}$  ont été mises en évidence. La première série présente des géométries d'équilibres constituées d'un atome F peu inséré dans le réseau des molécules d'eau. La seconde série fait intervenir un transfert de proton d'une molécule d'eau vers le fluor pour former le système  $HF-OH(H_2O)_{n-1}^-$  où le radical polaire OH est bien inséré dans le réseau de l'eau. Cette seconde série est énergétiquement beaucoup plus stable que la première. Pour les autres halogènes X, le transfert d'hydrogène est énergétiquement défavorable au regard des énergies de liaison HX. Ces deux séries offrent deux voies possibles pour la recombinaison géminée du fluorure en solution. Les calculs que nous avons effectués suggèrent que la voie rapide s'effectue via le radical OH créé après transfert de proton plutôt qu'avec le fluor, ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale.

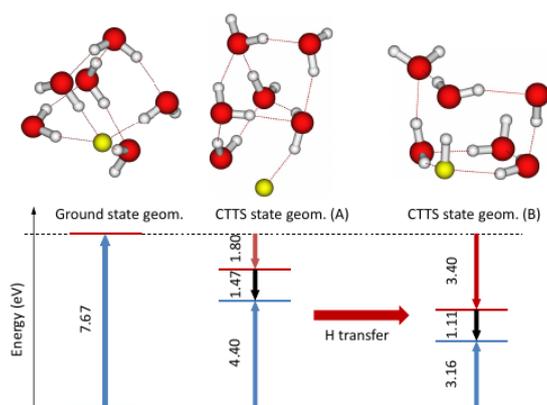


Figure 1. Énergie de l'état fondamental et du premier état excité CTTS pour les géométries du fondamental et du premier état excité CTTS. La partie supérieure montre les isomères sur lesquelles les énergies ont été calculées. Ces dernières sont données en eV.

**MOTS-CLEFS:** photo-chimie, solution aqueuse, simulation, structure électronique, agrégat

<sup>1</sup> H. Iglev, M. K. Fischer, A. Gliserin, and A. Laubereau, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 790 (2010).

<sup>2</sup> H. Iglev, R. Laenen, and A. Laubereau, *Chemical physics letters* **389**, 427 (2004).



# POSTERS

## P2 - PROJECTED SITE OCCUPATION EMBEDDING THEORY, AN ALTERNATIVE TO DENSITY MATRIX EMBEDDING THEORY

**SENJEAN Bruno,<sup>A</sup> FROMAGER Emmanuel<sup>A</sup>**

A) *Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS / Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France*

Contact: [senjean@unistra.fr](mailto:senjean@unistra.fr)

Because it often appears that the region of interest is only one part of a much larger system, and considering strong electron correlation as essentially local, embedding approaches are mainly used in practice<sup>1</sup> and provide a relatively accurate description of the system while remaining computationally affordable. In these approaches, the whole system is usually mapped onto an embedded quantum problem, e.g. a small system called impurity and the rest of the system called the bath<sup>2</sup>. As an example among many others, one can cite the *dynamical mean-field theory* (DMFT) and the *density-matrix embedding theory* (DMET)<sup>3</sup>.

An alternative in-principle exact embedding approach so far applied on model Hamiltonians, so-called *site-occupation embedding theory* (SOET)<sup>4,5</sup> has been formulated and tested recently on the Hubbard model. This theory is a Density-functional theory (DFT)-based method, but where the reference system is impurity-interacting instead of noninteracting as in standard Kohn-Sham DFT.

SOET in its various formulations sheds a new light on conventional embedding techniques and paves the way towards the development and application of versatile frequency-independent theories for strongly correlated electrons in both extended and molecular systems.

I will present a new formulation of SOET using the Schmidt decomposition, in the spirit of DMET but in a density functional framework. This formulation has many advantages: (i) the convergence criteria on the density is physically motivated in SOET (ii) the correlation potential is analytical, and self-consistently determined through its dependence on the density (iii) the analytical correlation energies, functionals of the density, are involved in the exact recovering of the per-site energy, the double occupation, the discontinuity in the chemical potential, the charge susceptibility and so on. However, in practice, the exact functionals are not known. The discussion on approximate functionals as well as their application on the Hubbard model are provided in this talk.

---

**MOTS-CLEFS:** Embedding approaches, Hubbard Hamiltonian, Density Matrix Embedding Theory, Site-Occupation Embedding Theory

---

<sup>1</sup> Q. Sun and G. K.-L. Chan, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 2705–2712

<sup>2</sup> T. Ayrál, T.-H. Lee and G. Kotliar, *Phys. Rev. B*, 2017, **96**, 235139.

<sup>3</sup> G. Knizia and G. K.-L. Chan, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 186404.

<sup>4</sup> B. Senjean, M. Tsuchiizu, V. Robert and E. Fromager, *Mol. Phys.*, 2017, **115**, 48–62.

<sup>5</sup> B. Senjean, N. Nakatani, M. Tsuchiizu and E. Fromager, *arXiv preprint arXiv:1710.03125*, 2017

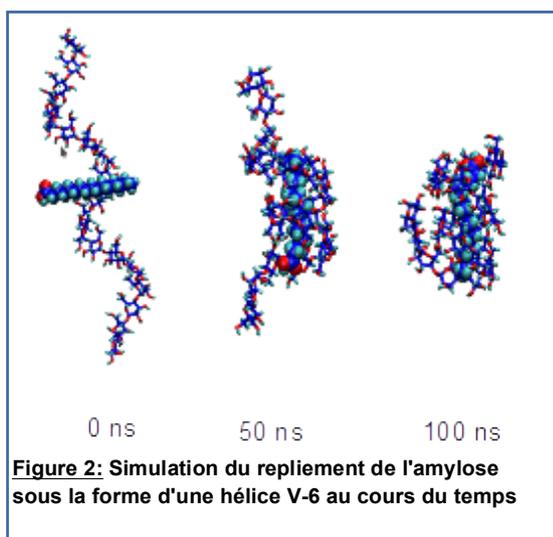
## P3 - ÉTUDE DE LA CAPSULE DE *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS* PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE: INTERACTIONS POLYSACCHARIDES-LIPIDES

SCHAHL Adrien,<sup>A,B</sup> RÉAT Valérie,<sup>B</sup> JOLIBOIS Franck<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes (IRSAMC), Toulouse, France; B) Institut de Pharmacologie et de Biologie Structurale, Toulouse, France

Contact: [adrienschahl@hotmail.fr](mailto:adrienschahl@hotmail.fr)

L' $\alpha$ -glucan et certains lipides mycobactériens (LMs) présents à la surface de *Mycobacterium tuberculosis* (MTB) en sont reconnus comme étant des facteurs de virulence<sup>1</sup>, mais l'interaction entre ces deux espèces reste méconnue et peu étudiée. L' $\alpha$ -glucan est un polysaccharide branché de haut poids moléculaire dont la chaîne principale est similaire à l'amylose, polysaccharide linéaire. Il est possible d'établir un modèle basé sur le complexe amylose-acide palmitique afin d'étudier les interactions  $\alpha$ -glucan-LMs par dynamique moléculaire.



L'objet de ce travail réside dans l'étude du comportement de complexes amylose-acide palmitique de différentes tailles. Le comportement d'une chaîne d'amylose a été étudié en présence et en l'absence d'acide palmitique. Si la chaîne reste dépliée lorsque modélisée seule dans l'eau, la formation d'hélices de type V-6 en présence d'acide gras saturé est observée. Ces hélices sont caractérisées par le nombre de résidus glucose par tour, ainsi que par le pas de l'hélice et la structure simulée concorde avec les résultats observés expérimentalement. De plus, ce travail démontre que

la formation de cette structure se formera de manière plus stable en présence d'une chaîne plus longue, permettant de ce fait une extrapolation quant au comportement du système  $\alpha$ -glucan-LMs.

La simulation du comportement de ce complexe a été réalisée à l'aide du logiciel NAMD<sup>3</sup> et du champ de force GLYCAM<sup>4</sup>, tiré de la distribution AMBER. Chaque calcul a été effectué en milieu aqueux sous conditions périodiques, dans l'ensemble canonique (NVT) à 300 K pendant au minimum 100 ns.

Le modèle utilisé est donc viable pour l'étude de ce type de système, et pourra être étendu à l'étude du système réel. Il pourra aussi servir de base afin d'établir les paramètres pour des calculs de type « gros grain », en vue de la simulation d'effet coopératifs entre macromolécules.

**MOTS-CLEFS:** Dynamique moléculaire, Interaction Polysaccharides-Lipides, *Mycobacterium tuberculosis*.

<sup>1</sup> L. Camacho et al., *J. Biol. Chem.*, 276 (2001) 19845-19854

<sup>2</sup> P. Dinadaya et al., *Glycobiology*, 18 (2008) 502-508

<sup>3</sup> C. James et al., *J. Comput. Chem.*, 26 (2005) 1781-1802

<sup>4</sup> K. N. Kirschner et al., *J. Comput. Chem.*, 29 (2008) 622-655

## P4 - ETUDE *AB INITIO* DE PEROVSKITES INORGANIKES POUR L'ETUDE DU SPECTRE INFRAROUGE DU $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

PEPERSTRAETE Yoann ;<sup>A,B</sup> AMZALLAG Emilie ;<sup>A</sup> TETOT Robert ;<sup>A</sup> HAUMONT Raphaël ;<sup>A</sup>  
MAROUTIAN Thomas ;<sup>C</sup> BRUBACH Jean-Blaise ;<sup>B</sup> ROY Pascale<sup>B</sup>

A) SP2M, ICMMO, UMR 8182, Université Paris Sud, 15 rue Georges Clémenceau, Orsay-F 91405, France ; B) Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France ; C) C2N, Université Paris-Sud, Bât 220, rue André Ampère, 91405 Orsay cedex, FRANCE.

Contact: [yoann.peperstraete@u-psud.fr](mailto:yoann.peperstraete@u-psud.fr)

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau dépendent de nombreux paramètres tels que la composition, la température, l'épaisseur de l'échantillon, la méthode de synthèse, ... Ainsi, le développement de nouveaux matériaux nécessite de comprendre le lien entre ces différents facteurs et les transitions de phases qui modulent leurs propriétés. La pérovskite complexe  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT), par exemple, est très utilisée pour ses propriétés piezoélectriques autour de  $x = 0,48$  (composition à laquelle se produit une transition de phase morphotropique) mais est également étudiée pour de nombreuses autres applications potentielles. La spectroscopie infrarouge (IR) est un outil bien adapté pour ce type d'études car elle permet, de manière non destructive, d'accéder aux propriétés vibrationnelles du système ainsi qu'à son évolution lors des transitions de phases<sup>1</sup>.

Cependant, l'interprétation de spectres expérimentaux complexes nécessite généralement l'appui de modélisations théoriques<sup>2</sup>. Celles-ci sont effectuées avec le code de calcul CRYSTAL14 qui permet de modéliser des matériaux cristallins en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) *via* la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA). La première étape de l'étude du PZT consistait à modéliser les deux matériaux de base qui le constituent, à savoir le  $\text{PbTiO}_3$  (PT) et le  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), avec un unique et même jeu de paramètres computationnels. Il résulte de notre étude que la fonctionnelle SOGGA (Second-Order Generalized Gradient Approximation) permet une très bonne description des propriétés structurales et vibrationnelles du PT et du PZ<sup>3</sup>.

Les résultats ainsi obtenus, nous permettent d'envisager l'étape suivante qui consiste à étudier le PZT. Nous nous restreignons, dans un premier temps, à la modélisation de la phase quadratique de ce dernier, qui est la phase stable, à basse température, pour  $x > 0,48$ . Pour ce faire, le PZT étant une solution solide, nous utilisons la méthode de la supermaille, combinée à une analyse statistique des configurations possibles (*i.e.* les différentes façons de distribuer les atomes de Ti et de Zr au sein de la supermaille, pour une composition chimique donnée). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales présentes dans la littérature et les spectres IR calculés sont similaires aux mesures expérimentales réalisées sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, permettant ainsi une interprétation précise de ces derniers.

---

**MOTS-CLEFS:** DFT, solides cristallins, spectroscopie IR, pérovskites.

<sup>1</sup> P. Roy, M. Rouzières, Z. Qi, and Oleg Chubar, *Infrared Physics & Technology* 49 (2006) 139–146.

<sup>2</sup> W.W. Peng, P. Roy, L. Favaro, E. Amzallag, J.B. Brubach, A. Congeduti, M.A. Guidi-Cestelli, A.M. Huntz, J. Barros, and R. Tétot, *Infrared Acta Materialia* 59 (2011) 2723–2730.

<sup>3</sup> Y. Peperstraete, E. Amzallag, R. Tétot, and P. Roy, *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018) 215702.

# P5 - DEVELOPMENT OF AN ORIGINAL MESOSCOPIC MODEL FOR THE STUDY OF STRUCTURAL AND DYNAMICAL PROPERTIES OF POROUS CARBON BASED SUPERCAPACITORS

**BELHBOUB Anouar,<sup>A</sup> MERLET Céline<sup>A</sup>**

A) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France.

Contact: [belhboub@chimie.ups-tlse.fr](mailto:belhboub@chimie.ups-tlse.fr)

Although porous carbons are widely used as electrode materials in supercapacitors, probing their local properties, as a fundamental step to improve energy storage performances, remains a persisting challenge. In fact, the complexity and multi-scale nature of these materials makes it difficult to understand the electrode/electrolyte interface, region at which energy storage processes occur within supercapacitors. In this context, we focus on the development of a lattice simulation model<sup>1</sup> to investigate the structural and dynamical properties of these materials. This model allows us to consider systems with large dimensions which may not be accessible using different levels of theory, such as molecular dynamics simulations or density functional theory. The use of this simulation method also aims at linking electrochemical microscopic and macroscopic quantities, allowing a more direct comparison with experimental data. Indeed, our model uses free energy profiles, calculated within the classical molecular dynamics framework, to deduce quantities such as adsorbed ions concentrations, molecular diffusion coefficients and capacitance. Furthermore, the study presented in this work compares several porous carbon systems where the impact of the applied potential difference is investigated. The influence of porosity and spatial distribution of pores on diffusion coefficients is also reported.

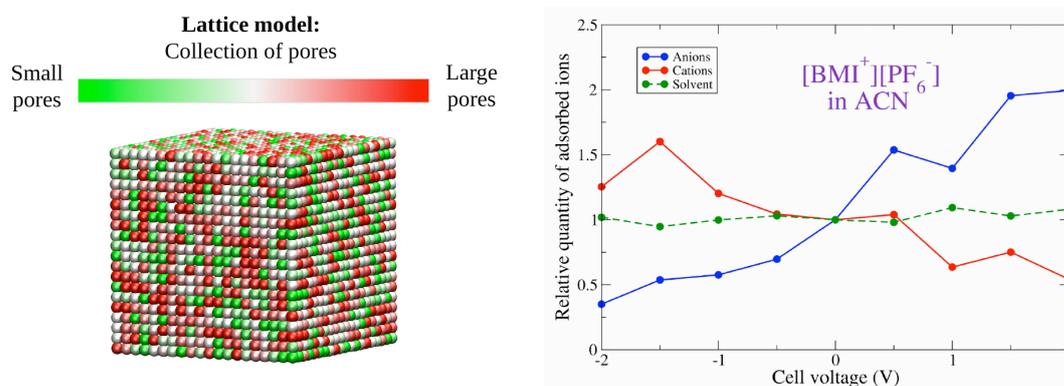


Figure 1. In-pore ion and solvent molecule populations for a porous carbon electrode at different applied potential differences ranging from -2.0 V to +2.0 V. (Left) Pores of different sizes are distributed randomly over the lattice. (Right) Anion (cation) adsorption is dominant for positive (negative) charging.

**MOTS-CLEFS:** Energy Storage, Supercapacitors, Porous Carbon, Lattice Model.

<sup>1</sup> C. Merlet, A. C. Forse, J. M. Griffin, D. Frenkel and C. P. Grey, J. Chem. Phys. 142, 094701 (2015).

# P6 - QUANTIFICATION DES CINÉTIQUES D'ISOMÉRIISATION D'ALCÈNES DANS UNE ZEOLITE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE *AB INITIO*

REY Jérôme,<sup>A</sup> BUCKO Tomáš,<sup>B</sup> RAYBAUD Pascal,<sup>A</sup> CHIZALLET Céline<sup>A</sup>

A) IFP Energies nouvelles – Direction Catalyse et Séparation – BP 3, 69360 Solaize, FRANCE ;

B) Comenius University, Mlynska Dolina, SK-84215 Bratislava, SLOVAKIA

Contact: jerome.rey@ifpen.fr

La détermination de constantes cinétiques représente un enjeu théorique crucial pour la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués en catalyse hétérogène, notamment pour les mécanismes d'isomérisation d'alcènes catalysés par des zéolithes protonées et mettant en jeu de multiples intermédiaires concurrents : complexes- $\pi$ , carbocations, alcoolates (secondaires, tertiaires). Ces mécanismes ont été étudiés par des calculs DFT, mais les travaux étaient limités jusqu'ici à une approche statique ( $T = 0$  K)<sup>1</sup>. Par dynamique moléculaire *ab initio* (VASP, GGA+D2, cutoff pour la base d'ondes planes : 400 eV), et avec une prise en compte explicite de la température (300 et 500 K), nous avons étudié les mécanismes d'isomérisation d'alcènes en C<sub>7</sub> dans la zéolithe chabazite, afin d'obtenir des constantes cinétiques fiables et d'identifier les intermédiaires formés. Ces simulations permettent aussi d'obtenir des contributions entropiques que l'approche statique ne peut décrire de manière fiable pour des espèces tels que les carbocations, dotés d'un grand nombre de degrés de liberté résiduels même à l'état adsorbé. Avec la méthode dite « blue moon »<sup>2</sup>, nous avons obtenu les premiers profils d'énergie libre pour ces mécanismes d'isomérisation, avec des carbocations comme intermédiaires. Les simulations montrent que les effets dynamiques jouent un rôle considérable dans ces mécanismes et que l'approche statique est inadéquate : les constantes cinétiques diffèrent d'un facteur 100 entre les deux approches. Le mécanisme conventionnel met en jeu un carbocation secondaire (mécanisme I, Figure 1), que l'approche statique ne permet pas toujours d'isoler. Grâce à la dynamique moléculaire, nous avons mis au jour un second mécanisme (mécanisme II, Figure 1) avec un transfert d'hydrure peu activé entre carbocations secondaire et tertiaire. Les deux mécanismes sont concurrents à 300 K. La transposition de ces résultats à différentes températures et à d'autres isomères d'alcènes C<sub>7</sub> est en cours. Nous projetons enfin de construire un modèle cinétique à partir des constantes cinétiques *ab initio* pour comparer activité et sélectivité avec des données expérimentales.<sup>3</sup>

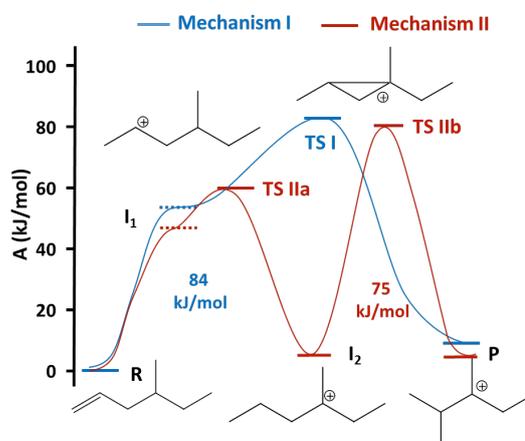


Figure 1. Profils d'énergie libre pour l'isomérisation du 4-méthyl-hex-1-ène sur la chabazite protonée. Mécanisme conventionnel (I) et nouveau mécanisme (II) pour la transformation entre carbocations secondaire (I<sub>1</sub>) et tertiaire (P).

**MOTS-CLEFS:** molecular dynamics, DFT, zeolite, catalysis, hydrocracking

<sup>1</sup> T. Demuth, X. Rozanska, L. Benco, J. Hafner, R. van Santen, H. Toulhoat, *J. Catal.* 214 (2003) 68-77.

<sup>2</sup> E. Carter, G. Ciccotti, J. Hynes, R. Kapral, *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989) 472-477.

<sup>3</sup> P. Raybaud, A. Patriceon, H. Toulhoat, *J. Catal.* 19 (2001) 98-112.

# P7 - COMPREHENSION ET PREDICTION DES MECANISMES D'INCOMPATIBILITES CHIMIQUES A L'AIDE DE LA DFT

Eleonora MENICACCI,<sup>A,B</sup> Patricia ROTUREAU,<sup>A</sup> Guillaume FAYET,<sup>A</sup> Carlo ADAMO<sup>B</sup>

A) INERIS, Accidental Risk Division, Verneuil-en-Halatte, France; B) Institut de Recherche Chimie Paris CNRS Chimie Paris-Tech, 11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris

Contact: 1) [eleonora.menicacci@chimie-paristech.psl.eu](mailto:eleonora.menicacci@chimie-paristech.psl.eu) 2) [eleonora.menicacci@ineris.fr](mailto:eleonora.menicacci@ineris.fr)

Le nitrate d'ammonium (NA) est largement utilisé comme engrais et explosif. En raison de son danger physique, le nitrate d'ammonium est classé comme agent oxydant selon le UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. NA est incompatible avec une large gamme de substances comme les composés chlorés, les composés organiques, les nitrites ( $\text{NaNO}_2$ ), etc... Au cours des dernières années, l'INERIS, en collaboration avec Chimie ParisTech, a développé une approche de modélisation moléculaire basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour compléter et améliorer les connaissances expérimentales sur les incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium. Cette approche a permis de mieux comprendre les voies de réaction possibles entre le nitrate d'ammonium et des composés incompatibles, en termes d'énergie et de produits formés<sup>1,2,3</sup>. Actuellement, la contribution proposée présentera des travaux en cours visant le développement d'un outil de prédiction capable d'identifier différents comportements de contaminants en contact avec NA (inerte, stabilisateur ou promoteur) en se concentrant sur les étapes clés des voies réactionnelles. Les deux premiers contaminants étudiés au cours de cette recherche sont le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , utilisé comme stabilisant pour le nitrate d'ammonium, et le sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  utilisé comme inerte. Il a été clarifié que les deux sels ont un mécanisme de réaction similaire avec NA et les résultats sont en accord avec des études expérimentales<sup>4,5</sup>. Ces résultats ont démontré la capacité de l'approche à caractériser le potentiel de stabilisation d'un contaminant. Des travaux sont également en cours pour proposer une approche de dépistage simplifiée permettant d'identifier la nature des contaminants (compatibles, stabilisants, incompatibles) à partir d'indicateurs structurels et / ou

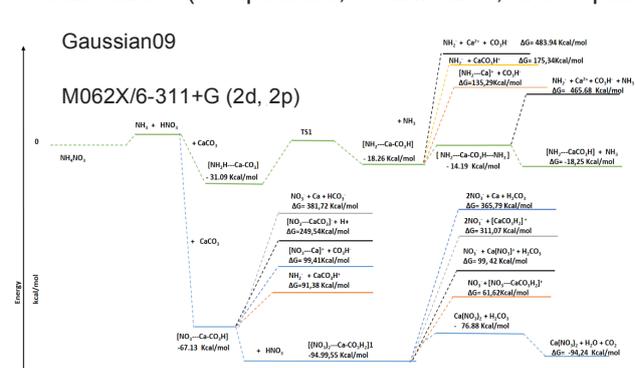


Figure 1 : Profils d'énergie libre de Gibbs pour le système  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3$

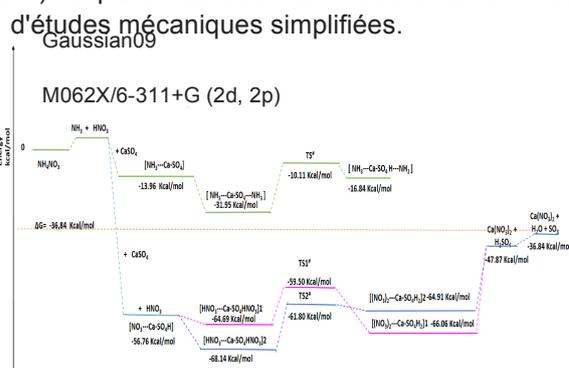


Figure 2 : Profils d'énergie libre de Gibbs pour le système  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaSO}_4$

**MOTS-CLEFS:** incompatibilités, modélisation moléculaire, DFT, propriétés physico-chimiques dangereuses, nitrate d'ammonium

<sup>1</sup> S. Cagnina et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 10849  
<sup>2</sup> S. Cagnina et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 13920  
<sup>3</sup> S. Cagnina et al., Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 12183  
<sup>4</sup> J. C. Oxley, ELSEVIER, Thermochimica Acta 384 (2002) 23–45  
<sup>5</sup> T. Kaljuvee; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; Vol. 92 (2008) 1, 215

## P8 - MODELISATION DE L'ORIENTATION D'ENZYMES SUR LA SURFACE D'ELECTRODE POUR LA PRODUCTION D'ENERGIE VERTE

SACQUIN-MORA Sophie,<sup>A</sup> BOURASSIN Nicolas,<sup>A</sup> BAA DEN Marc<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Biochimie Théorique, Institut de Biologie Physico-Chimique, 13 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France

Contact: [bourassin@ibpc.fr](mailto:bourassin@ibpc.fr)

Les enzymes sont des biocatalyseurs très efficaces pouvant réaliser de multiples réactions dans diverses conditions physiques. Une fois immobilisées sur des supports conducteurs, les enzymes redox peuvent avantageusement remplacer les catalyseurs au platine (rares, chers et difficilement recyclables) dans des dispositifs tels que les biopiles (cf Figure 1). Grâce aux récentes recherches sur la production de H<sub>2</sub> basée sur des ressources renouvelables les biopiles à H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> peuvent être considérées comme un dispositif de production d'énergie entièrement "propre".

Le projet ANR ENZYMOR vise à déterminer les paramètres moléculaires judicieux pour optimiser l'efficacité des enzymes adsorbées afin de maximiser la durabilité et les performances de biopiles à H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Notre projet consiste à étudier par dynamique moléculaire l'adsorption d'une oxydase d'intérêt sur une surface métallique fonctionnalisée grâce à l'ajout d'une monocouche auto-assemblée (Self Assembled Monolayer, ou SAM). Ces simulations visent notamment à détecter d'éventuelles déformations de l'enzyme après adsorption et leur impact sur la fonction enzymatique.

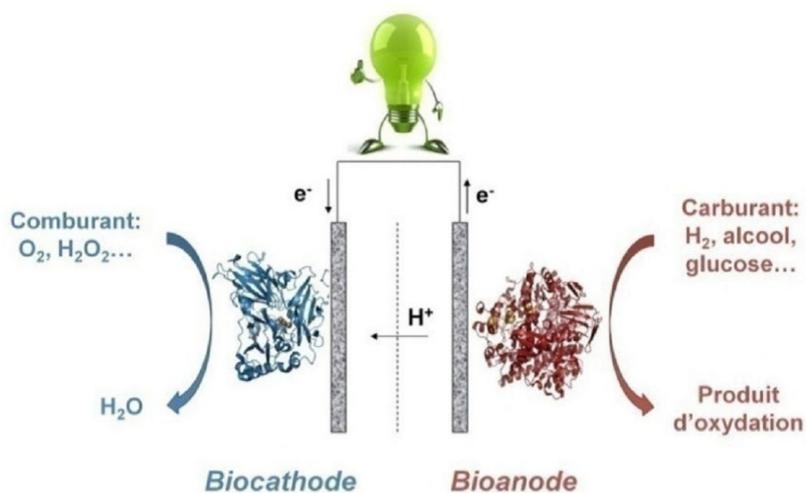


Figure 1. Schéma d'une biopile

**MOTS-CLEFS:** Enzyme redox, électrochimie, production d'énergie, biocatalyseur, modélisation

## P9 - SIMULATION NUMERIQUE D'OXYCHALCOGENURES THERMOELECTRIQUES

**AMZALLAG Emilie,<sup>A</sup> BARRETEAU Céline,<sup>B</sup> BERARDAN David,<sup>A</sup> PAN Lin<sup>C</sup>**

Dans la liste des auteurs, vous devez souligner la personne qui présentera les résultats.

A) *Synthèse, Propriétés & Modélisation des Matériaux, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS UMR8182, Bâtiment 410 Univ. Paris-Sud, Orsay, France;* B) *Université Paris Est, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320Thiais, France;* C) *College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, China*

Contact: [emilie.amzallag@u-psud.fr](mailto:emilie.amzallag@u-psud.fr)

L'étude de nouvelles familles de matériaux pour la thermoélectricité est une des voies explorées au cours de ces dernières années. Les nombreuses possibilités offertes par les composés en couches contenant un élément chalcogène ouvrent d'importantes perspectives. Non seulement ces matériaux furent les premiers à présenter des performances proches des composés habituellement utilisés, mais l'absence d'éléments chimiques nocifs en font d'excellents candidats pour des applications de masse.

En 2010<sup>1</sup>, notre équipe au sein de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Univ. Paris Sud) a mis en évidence les propriétés thermoélectriques très prometteuses d'un composé de cette famille, BiCuSeO. Après optimisation (dopage, optimisation microstructurale), ce composé présente un facteur thermoélectrique parmi les plus élevés jamais rapportés pour un matériau massif polycristallin de type *p* dans la gamme 400-650°C, principalement du fait d'une contribution du réseau à la conductivité thermique intrinsèquement très faible.

Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, il est nécessaire de comprendre plus finement leur structure électronique et l'influence des substitutions et de la structure cristalline sur cette structure électronique. Nous montrerons l'apport des calculs de structure électronique<sup>2,3</sup> par des méthodes *ab initio* de type LCAO-B3LYP, développée dans le code CRYSTAL14<sup>4</sup>, pour aller plus loin dans la compréhension des propriétés physiques de ces matériaux et l'amélioration de leurs performances.

---

**MOTS-CLEFS:** LCAO-DFT, oxychalcogénure, structure électronique, thermoélectricité

---

<sup>1</sup> Zhao L. D., Berardan D., Pei Y. L., Byl C. ; Pinsard-Gaudart L. ; Dragoë N., *Applied Physics Letters*, 97, 092118, 2010.

<sup>2</sup> Barreteau C., Pan L., Amzallag E., Zhao L-D., Berardan D., Dragoë N., *Semicond. Sci. Technol.*, 29, 064001, 2014.

<sup>3</sup> Berardan D., Li J., Amzallag E., Mitra S., Sui J., Cai W., Dragoë N., *Materials*, 8, 1043-1058, 2015

<sup>4</sup> Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Causà M., Harrison N., Orlando R., Aprà E., CRYSTAL 03 User's Manual, Università di Torino, Torino 1996

## P10 - STATE-AVERAGED MULTICONFIGURATIONAL DENSITY-FUNCTIONAL THEORY BASED ON ENSEMBLES AND RANGE SEPARATION

**DEUR Killian,<sup>A</sup> KNECHT Stefan,<sup>B</sup> FROMAGER Emmanuel<sup>A</sup>**

*A) Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, 4 Rue Blaise Pascal, Strasbourg, France;*

*B) Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 1-5/10, Zürich, Switzerland*

Contact: [deur@unistra.fr](mailto:deur@unistra.fr)

A hybrid electronic structure method based on the range-separation of two-electron repulsion energy will be presented. While short-range correlation effects are described in DFT for ensembles<sup>1,2</sup>, this allowing for the simultaneous calculation of both ground and excited states, long-range correlation effects are treated at the SA-DMRG level of -SCF calculation<sup>3</sup>. The new method aims at describing the static correlation using multiconfigurational wave function and, at the same time, the dynamical correlation<sup>4</sup>. Results obtained on the prototypical pyramidalized ethylene molecule (which exhibits a conical intersection)<sup>5</sup> will be presented and analyzed.

---

**MOTS-CLEFS:** ensemble density-functional theory for excited states, range-separated method, conical intersection, multiconfigurational wave function

---

<sup>1</sup> E. K. U. Gross, L. N. Oliveira, and W. Kohn, Phys. Rev. A 37, 2809 (1988)

<sup>2</sup> K. Deur, L. Mazouin, and E. Fromager, Phys. Rev. B 95, 035120 (2017)

<sup>3</sup> Y. Ma, S. Knecht, S. Keller, and M. Reiher, J. Chem. Theory Comput. 13, 2533-2549 (2017)

<sup>4</sup> E. Pastorzak, N. I. Gidopoulos, and K. Pernal, Phys. Rev. A 87, 062501 (2013)

<sup>5</sup> M. Ben-Nun, and T. J. Martinez, Chem. Phys. 259, 237-248 (2000)

# P11 - INVESTIGATION OF STRUCTURE – PERFORMANCE RELATIONSHIPS IN POROUS CARBON BASED SUPERCAPACITORS THROUGH MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

LAHRAR EI Hassane; MERLET Céline; PATRICE Simon

*CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France*

Contact: [lahrar@chimie.ups-tlse.fr](mailto:lahrar@chimie.ups-tlse.fr)

Supercapacitors are a type of electrochemical energy storage systems, which use carbon structures as electrode material and store the charge at the electrolyte/electrode interface through ion adsorption. Examining the relationships between the system characteristics (pore size distribution of the carbon electrode, ionic liquid nature, ion size, etc...) and its electrochemical properties (power density, capacitance), as well as understanding the molecular processes occurring in these supercapacitors can allow for their optimization.

In this study we first focus on a simple bulk electrolyte before i) investigating the effect of confinement by simulating the same electrolyte in contact with a single porous carbon material and ii) probing electrochemical properties using a model supercapacitor (Figure 1). Different carbon structures have been studied including some which are ordered/periodic and some which are disordered. This allows us to understand the influence of pore size distribution in such materials. In all systems, we determine the properties of interest as a function of the temperature and anion size. Moreover, the addition of a solvent has been considered in all systems in order to get information on the solvation effect. To characterize the local structure of the electrolyte, we typically calculate ionic densities and pair distribution functions while diffusion coefficients give us insights into the dynamics of ions under confinement. In the case of the model supercapacitors, it is possible to apply a constant potential difference between the electrodes and get access to the capacitance value of the system.<sup>1,2</sup>

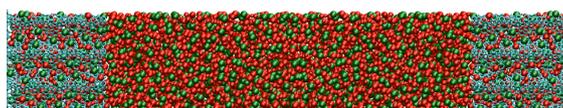


Figure 1. Simulation cell consisting of a pure [BMI][PF<sub>6</sub>] ionic liquid surrounded by two porous carbon electrodes kept at a constant potential difference.

---

**MOTS-CLEFS:** Molecular dynamics, Supercapacitor, Porous carbon, Dynamic properties

<sup>1</sup> J. I. Siepmann and M. Sprik, *J. Chem. Phys.*, 102, 511 (1995)

<sup>2</sup> C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. Simon and M. Salanne, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 264 (2013)

# P12 - RE-EXAMEN DES SPECTRES ELECTRONIQUES DU CHOLESTEROL EN SOLUTION : UNE ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

**BONVICINI Andrea<sup>A</sup>; TOGNETTI Vincent<sup>A</sup>; JOUBERT Laurent<sup>A</sup>**

A) Laboratoire COBRA, UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, 1 rue Tesnière 76821 Mont St Aignan, Cedex, France

Contact : [andrea.bonvicini@etu.univ-rouen.fr](mailto:andrea.bonvicini@etu.univ-rouen.fr)

Le cholestérol est sans doute l'une des biomolécules les plus étudiées, qui présente malheureusement de faibles propriétés d'émission, excluant son étude in vivo par des expériences de fluorescence. Le design d'analogues fluorescents du cholestérol est donc un défi intéressant en biochimie, qui nécessite simultanément des modifications mineures de sa structure chimique (pour conserver ses principales propriétés biologiques) et une augmentation considérable de l'émission de lumière. Pour ce faire, les propriétés photochimiques de la molécule native doivent être profondément compris. Dans ce travail<sup>1</sup>, nous avons concentré notre attention sur l'absorption électronique du cholestérol dans plusieurs solutions organiques, combinant des approches expérimentales (par spectroscopie de dichroïsme circulaire et ultraviolet-visible) et théoriques (DFT) pour résoudre les contradictions importantes précédemment rapportés dans la littérature sur les longueurs d'onde d'absorption maximale et sur la nature (Rydberg et / ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) de la transition électronique associée.

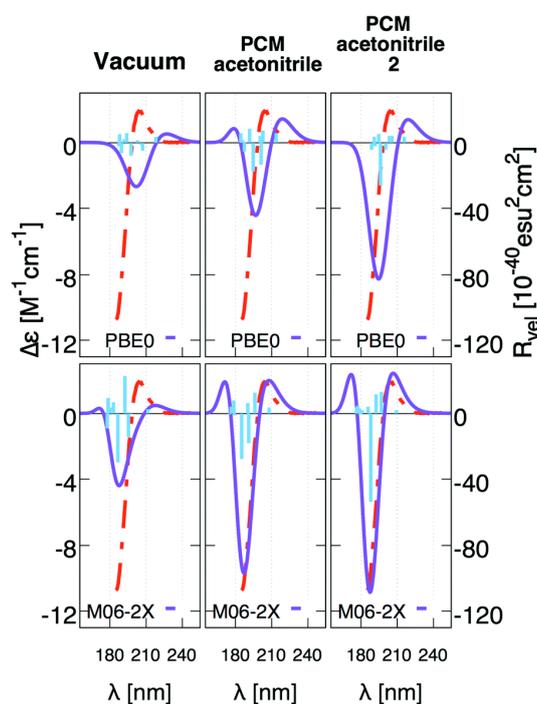


Figure 1. Spectres de dichroïsme circulaire expérimental (ligne rouge) et simulé du cholestérol dans l'acétonitrile.

**MOTS-CLEFS** : cholestérol, spectroscopie électronique, dichroïsme circulaire, états excités Rydberg.

<sup>1</sup> A. Bonvicini, L. Guilhaudis, V. Tognetti, D. Desmaële, N. Sauvonnnet, H. Oulyadi and L. Joubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 5274–5284.

## P13 - CALCULS DFT ET RECHERCHE DE RELATIONS STRUCTURE-ACTIVITE DANS LA SERIE DES DERIVES DE PYRAZOLOOXAZINES : PREDICTION D'ACTIVITE

**MEGHEZZI Hacène,<sup>A</sup> HADDADI Zehira,<sup>A</sup> AMAR Anissa,<sup>A,B</sup> BOUCEKKINE Abdou,<sup>C</sup>  
NEDJAR-KOLLI Bellara,<sup>D</sup>, BENNAMANE Norah<sup>D</sup>**

*A) Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B., B.P.N° 32 El Alia, 16111 Bab Ezzouar, Alger, Algeria; B) Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri, 15000 Tizi-Ouzou, Algeria; C) Univ Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France; D) Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B., B.P. 32 El Alia, 16111 Bab Ezzouar, Alger, Algeria.*

Contact: [hmeghezzih@yahoo.fr](mailto:hmeghezzih@yahoo.fr)

Les relations structure - activité QSAR <sup>1</sup> donnent un aperçu des processus fondamentaux et des phénomènes de la chimie pharmaceutique. Dans ce contexte, nous nous intéressons à l'étude qualitative d'une série de 14 dérivés de pyrazolooxazine <sup>2</sup> pour la recherche de relations structure-activité. Les calculs de type DFT / B3LYP // 6-311 ++ G \*\* <sup>3</sup> sont réalisés en phase gazeuse afin de déterminer et d'analyser les géométries d'équilibre des dérivés de pyrazolooxazine. Le principe de HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) a été utilisé pour déterminer les centres d'activité d'une molécule et les effets de la substitution sur ses systèmes. Ensuite, les méthodes d'optimisation multi-paramètres (MPO) et l'étude des propriétés de structure-activité ont été appliquées aux composés en utilisant le logiciel HyperChem 8.0.6. Les résultats de l'analyse des orbitales frontières montrent que les pyrazolooxazine-2-thiones, qui présentent un gap énergétique HOMO-LUMO (2.961 eV) inférieur à celui des pyrazolooxazine-2-ones (3.211 eV), sont les plus réactifs donc ils ont un comportement nucléophile. L'énergie d'hydratation absolue la plus élevée est celle du composé (f<sub>1</sub>) en présence du groupe 2-éthylthiophène (6,013 kcal / mol) et du composé (g<sub>2</sub>) en présence du groupe phényle (7,253 kcal / mol) par rapport aux dérivées pyrazolooxazine-2-ones et pyrazolooxazine-2-thione respectivement. Les valeurs de LogP des dérivés de pyrazolooxazine montrent que ces composés ont une faible perméabilité à travers la membrane cellulaire. Enfin, le composé (f<sub>1</sub>) a la valeur de LipE <sup>4</sup> la plus élevée (4.196) pour l'ensemble de données, il est donc considéré comme le composé le plus optimal.

---

**MOTS-CLEFS :** QSAR, DFT, principe HSAB, HyperChem.

<sup>1</sup> C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 23 (1997) 3–25.

<sup>2</sup> N. Benaamane, B.N. Kolli, Y. Bentarzi, L. Hammal, Athina Geronikaki, P. Eleftheriou, A. Lagunin, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 3059–3066.

<sup>3</sup> C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds), *A Primer Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2003, pp.3111-54321.

<sup>4</sup> P. Artursson, J. Karlsson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 175 (1991) 880–885.

## P15 - DE L'INTERRUPTEUR MOLECULAIRE A L'ACTUATEUR : UNE ETUDE THEORIQUE

**LE BRAS** Laura,<sup>A</sup> **LEMARCHAND** Claire,<sup>B</sup> **PINEAU** Nicolas,<sup>B</sup> **ALOÏSE** Stéphane,<sup>C</sup> **ADAMO** Carlo,<sup>A</sup>  
**PERRIER** Aurélie<sup>A,D</sup>

A) Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France; B) CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon Cedex, France; C) Université Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIR - Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, F-59000 Lille, France ; D) Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 5 rue Thomas Mann, F-75205 Paris Cedex 13, France.

Contact: [laura.le-bras@chimieparistech.psl.eu](mailto:laura.le-bras@chimieparistech.psl.eu)

Les interactions faibles impliquées dans les assemblages supramoléculaires associées à l'utilisation d'espèces sensibles aux stimuli, peuvent conduire à la formation de structures étendues avec des propriétés macroscopiques modulables. Les liaisons hydrogène, du fait de leur directionnalité, constituent l'un des éléments « clé » dans la formation de ces assemblages et, parmi la grande variété de stimuli externes, la lumière est probablement la plus facile à mettre en place et à considérer. Dans ce contexte, un photochrome appartenant à la famille des dithiényléthène (DTE), fonctionnalisé par des groupements uréidopyrimidinone (Upy) (Figure 1.a) permettant la formation d'un bloc de 4 liaisons hydrogène (Figure 1.b), a été étudié. Les molécules DTE-Upy existent sous une forme ouverte (FO) qui peut être isomérisée en une forme fermée (FF) sous irradiation UV (la réaction de cycloréversion étant déclenchée par la lumière visible). Seule la FF peut former des assemblages supramoléculaires (impliquant des interactions Upy-Upy) en solution. De plus, pour les isomères FF incorporés dans une matrice polymère, la morphologie du film est modifiée lors de l'irradiation par la lumière visible (Figure 1.c) et l'on observe un effet optomécanique. Nous cherchons ici à rationaliser, grâce à des approches de Dynamique Moléculaire (MD) et TD(DFT), le comportement des molécules DTE-Upy : i) en solution, en étudiant les propriétés de FO et FF qui peuvent justifier l'assemblage supramoléculaire pour FF seulement puis ii) dans une matrice polymère, en explorant les interactions entre les chaînes DTE-Upy et polymères qui peuvent justifier le comportement optomécanique. Le code MD «STAMP» développé par le CEA-DAM nous permettra d'effectuer une polymérisation *in situ* autour du photochrome et de suivre la dynamique de la molécule au sein de cette matrice.

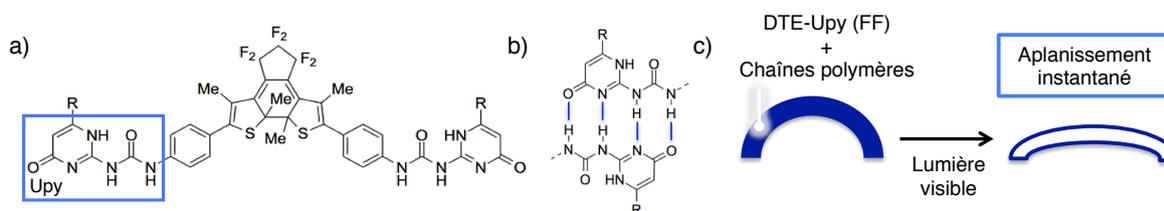


Figure 1. Représentation de (a) la structure DTE-Upy (FF), (b) l'interaction Upy-Upy et (c) le schéma de l'effet optomécanique.

**MOTS-CLEFS:** Dynamique moléculaire, TD(DFT), photoswitch, polymère

# P16 - THEORETICAL INVESTIGATION ON THE SPECTROSCOPIC AND PHOTOSWITCHING PROPERTIES OF DIMETHYLDIHYDROPYRENE

**SARKAR Rudraditya,<sup>A</sup> HEITZ Marie-Catherine,<sup>A</sup> BOGGIO-PASQUA Martial<sup>A</sup>**

*A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France*

Contact: [martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr)

Photochromism represents an increasing area of research in photochemistry because of its applications in nanosciences, biology, and photonic or optoelectronic devices.<sup>1</sup> Light-activated organic molecular switches are most often used as photochromic systems. One of the largest groups of photochromic switches is based on the ring-opening/ring-closure reactions in photoinduced electrocyclic reactions of  $\pi$ -conjugated systems. This is the case of the dimethyldihydropyrene (DHP) derivatives, which can be reversibly isomerized to their corresponding cyclophanediene (CPD) forms.<sup>2,3</sup> Interestingly, DHPs are negative photochromes (*i.e.* the thermally stable DHP isomer is the colored one), whereas most of the photochromic compounds are positive (their stable form is colorless). This feature makes DHPs compatible for many applications since their activation can be realized by visible light, at low energy. Our investigation aims at understanding the spectroscopic and photoswitching properties of the DHP and CPD isomers with the use of state-of-the-art quantum mechanical calculations.

First, we present a benchmark theoretical study on the vertical excitations and spectroscopic properties of both DHP and CPD, on the basis of high level *ab initio* calculations, simulations of vibronically-resolved electronic absorption within the harmonic and Herzberg-Teller approximations and also including Duschinsky rotation.<sup>4</sup> We also envisage to carry out a more detailed spectroscopic analysis by including the non-adiabatic effects following the vibronic coupling approach.<sup>5</sup> Next, we examine the topology of the potential energy surfaces of the relevant electronic states involved in the DHP $\leftrightarrow$ CPD photoswitching mechanism. In particular, we discuss the location of important conical intersections playing a crucial role to understand the competition between photoisomerization and photophysics.

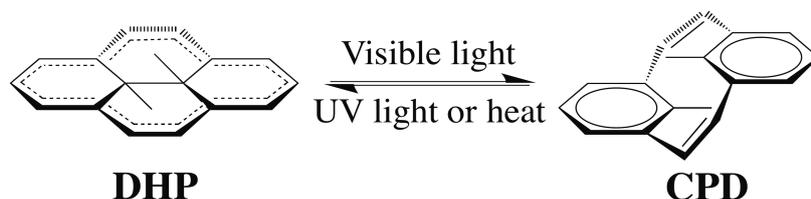


Figure 1. The dimethyldihydropyrene (DHP) / cyclophanediene (CPD) photochromic couple.

**MOTS-CLEFS:** Computational Photochemistry, Excited States, Electronic Spectroscopy, Photoisomerization, Photochromism

<sup>1</sup> H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism, molecules and systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.

<sup>2</sup> R.H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 2695.

<sup>3</sup> M.A.L. Sheepwash, R.H. Mitchell, and C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4693–4700.

<sup>4</sup> F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 084509.

<sup>5</sup> H. Koeppel, W. Domcke, and L.S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* 57 (1984) 59–246.

## P17 - DYNAMIQUE AB-INITIO DANS LES CARBONATES FONDUS

**CAROF Antoine,<sup>A</sup> VUILLEUMIER Rodolphe,<sup>A</sup> COUDERT François-Xavier<sup>C</sup>**

A) Laboratoire PASTEUR, UMR 8640, Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 75005 Paris, France; B) Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France.

Contact: [antoine.carof@gmail.com](mailto:antoine.carof@gmail.com)

Les carbonates fondus sont des liquides encore peu étudiés et mal connus, bien que jouant un rôle primordial dans la dynamique du manteau terrestre ou dans certaines technologies de pile à combustibles.<sup>1</sup> Ces liquides se caractérisent notamment par deux propriétés remarquables : une forte conductivité électrique et une grande capacité à dissoudre le CO<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Ces propriétés ouvrent la voie à l'utilisation des carbonates fondus pour la capture et la valorisation du CO<sub>2</sub> par des processus électrochimiques, ce qui permettrait notamment de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>. Cependant, pour une utilisation à l'échelle industrielle de ces liquides, il est nécessaire de déterminer les conditions optimales (mélange, pression, température) de dissolution du CO<sub>2</sub> et de fonctionnement des piles à combustibles. Une étape déterminante est d'obtenir une compréhension moléculaire de ces phénomènes.

Expérimentalement, la structure et la dynamique du CO<sub>2</sub> (ou des différents oxydes carbonés produit lors du fonctionnement de la pile) dans les carbonates fondus sont difficiles à obtenir. Les simulations de dynamique moléculaire permettent alors d'apporter une description moléculaire de la solvation de ces espèces dans les carbonates fondus. Les conditions de pression et de température et la réactivité intrinsèque des espèces dissoutes rendent nécessaire une méthode de dynamique moléculaire ab-initio. Une telle approche a récemment permis de prédire la formation de pyrocarbonate C<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> dans du carbonate de calcium à haute pression et à haute température.<sup>3</sup> Cette espèce a une durée de vie très courte en solution (de l'ordre de la picoseconde), mais joue un rôle essentiel dans les propriétés de transports du CO<sub>2</sub>, à l'image du mécanisme de Grotthuss dans l'eau.

En s'appuyant sur ces résultats encourageants, nous décrivons dans un premier temps les propriétés de structure et de réactivité de plusieurs oxydes carbonés (CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans le mélange eutectique Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62:38%). Nous mettrons en évidence la présence ou non de pyrocarbonates et le rôle de ces derniers dans les propriétés de transport des espèces dissoutes.

Dans un deuxième temps, nous présenterons une méthode originale de calcul d'énergie libre de solvation d'une espèce réactive, comme le CO<sub>2</sub> ici, par dynamique moléculaire ab initio. Nous montrerons alors les résultats obtenus pour la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en prenant en compte la formation du pyrocarbonate.

---

**MOTS-CLEFS:** carbonates fondus, dynamique moléculaire, solvation

---

<sup>1</sup> R. Vuilleumier, A. Seitsonen, N. Sator, and B. Guillot, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 141 (2014) 547

<sup>2</sup> D. Chery, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 12330

<sup>3</sup> D. Corradini, F.X. Coudert, and R. Vuilleumier, *Nature Chem.* 8 (2016) 454-460

## P18 - DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE DE SOLVATATION A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE

CLABAUT Paul,<sup>A</sup> SCHWEITZER Benjamin,<sup>A</sup> MICHEL Carine,<sup>A</sup> STEINMANN Stephan<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Chimie UMR 5182, Univ Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS Université Lyon 1, 46 allée d'Italie, F-69364, Lyon, France

Contact: [paul.clabaut@ens-lyon.fr](mailto:paul.clabaut@ens-lyon.fr)

Les interfaces **solide/liquide** sont d'une importance capitale dans de nombreux domaines de la chimie, allant de la catalyse hétérogène à l'électrochimie, en passant par la tribologie. Dans ce genre de situations, l'efficacité ou inefficacité des processus chimiques provient souvent de la capacité qu'on certaines molécules à s'adsorber sur la surface étudiée (qui est souvent métallique). Et cette capacité est directement liée à l'**énergie libre d'adsorption** de la molécule sur la surface. Cette énergie peut être décomposée en deux termes ; l'un du à l'adsorption directe, similaire à une adsorption en phase gaz ; et l'autre à la **réorganisation de la phase liquide** à l'interface, provoquée par l'adsorption. Si le premier terme est massivement étudié pour de nombreuses molécules et surfaces, il n'y a pas de réel consensus sur la manière de calculer le second.

Ce projet propose une approche basée sur la combinaison d'une nouvelle forme de champ de force pour la mécanique moléculaire et d'une **variante d'une approche thermodynamique** classique, ordinairement utilisée en catalyse homogène. Le champ de force est utilisé afin d'évaluer au mieux les interactions entre le métal de l'interface et les molécules d'eau individuelles de la phase liquide, tandis que la méthode de l'**Intégration Thermodynamique (TI)** permet de calculer la variation d'énergie libre du système lors de l'adsorption. L'ensemble de ce procédé a été implémenté dans le programme **SolvHybrid**, utilisant le logiciel de mécanique moléculaire AMBER. Le but de ce programme est donc de fournir une bonne approximation de l'énergie libre d'adsorption par une procédure simple et générale de calcul permettant de comparer la facilité d'adsorption de nombreuses molécules sur diverses surfaces.

Une première étape de ce projet fut le choix de la forme et la paramétrisation du champ de force. La forme choisie est celle proposée par Steinmann *et al.* pour décrire l'interaction platine/eau, nommée **GAL17**<sup>1</sup>. Ce champ de force inclut 12 paramètres dépendant du métal étudié qui ont été affinés par comparaison à un ensemble de données DFT. Une fois le champ de force jugé acceptable, il a été intégré à AMBER.

Le programme **SolvHybrid** peut extraire le terme d'adsorption direct de calculs DFT effectués en phase gaz pour la molécule et la surface choisie, puis piloter l'intégration thermodynamique dans AMBER afin d'obtenir la variation d'énergie libre désirée. Suivant la stratégie proposée par Steinmann *et al.*<sup>2</sup>, l'intégration est basée sur une transformation alchimique passant d'une situation initiale où la molécule et la surface sont séparément solvatées à une situation finale où l'ensemble molécule adsorbée/surface est solvato. Cette transformation permet donc de rendre compte de l'adsorption ou de la désorption de la molécule en présence de solvant. Le programme réunit enfin les deux termes et fournit l'énergie libre globale d'adsorption de la molécule.

Ce procédé peut ensuite être étendu à d'autres surfaces métalliques en modifiant les paramètres du champ de force et donc parvenir à proposer une procédure globale et automatisée pour ce calcul. Il pourrait ainsi devenir un formidable outil pour la compréhension et la conception de nombreux processus interfaciaux.

---

**MOTS-CLEFS:** Énergie libre d'adsorption, interface solide/liquide, mécanique moléculaire

<sup>1</sup> Steinmann, S. ; Ferreira De Morais, R. ; Götz, A. ; Fleurat-Lessard, P. ; Iannuzzi, M. ; Sautet, P. and Michel, C. (2018) A Force Field for Water over Pt(111) : Development, Assessment and Comparison. *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 1021.

<sup>2</sup> Steinmann, S. ; Sautet, P. and Michel, C. (2016) Solvation free energies for periodic surfaces : comparison of implicit and explicit solvation models. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 31850.

## P19 - PROPRIETES ET REACTIVITE D'UN PRECURSEUR DE NHC TRIDENTATE

**GOURLAOUEN Christophe**<sup>A</sup>; Ren Xiaoyu<sup>B</sup>; Wesolek Marcel<sup>B</sup>; Braunstein Pierre<sup>B</sup>

A) *Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie UMR 7177 CNRS-UdS, 4 rue Blaise Pascal, Strasbourg, France.* B) *Laboratoire de Chimie de Coordination, Institut de Chimie UMR 7177 CNRS-UdS, 4 rue Blaise Pascal, Strasbourg, France.*

Contact: [gourlaouen@unistra.fr](mailto:gourlaouen@unistra.fr)

La synthèse d'un nouveau carbène hétérocyclique tridentate<sup>1</sup> pour former un complexe de nickel a conduit à la formation d'un composé inhabituel. Ce complexe (Figure 1) résulte d'une réaction redox entre le Ni<sup>0</sup> et le noyau hétérocyclique pour former un complexe plan carré de Ni<sup>2+</sup> lié à un imidazolate. Une étude théorique a été entreprise pour comprendre l'origine de la stabilité de ce complexe. La carte des interactions non covalentes n'a pu mettre en évidence la présence d'interactions stabilisantes entre le proton du carbanion et toute autre partie de la molécule. L'évolution de ce composé précurseur d'un complexe usuel Ni-NHC est bloquée par une série de contraintes stériques qui rendent le départ du proton très défavorable.

Ce complexe est réactif vis à vis de l'éthylène qui est capable de s'insérer dans la liaison C-H du carbanion. Cette réaction implique le transfert du proton de l'imidazolate sur l'éthylène. Nous proposons un mécanisme pour cette réaction rendue possible par la présence des fonctions imines.

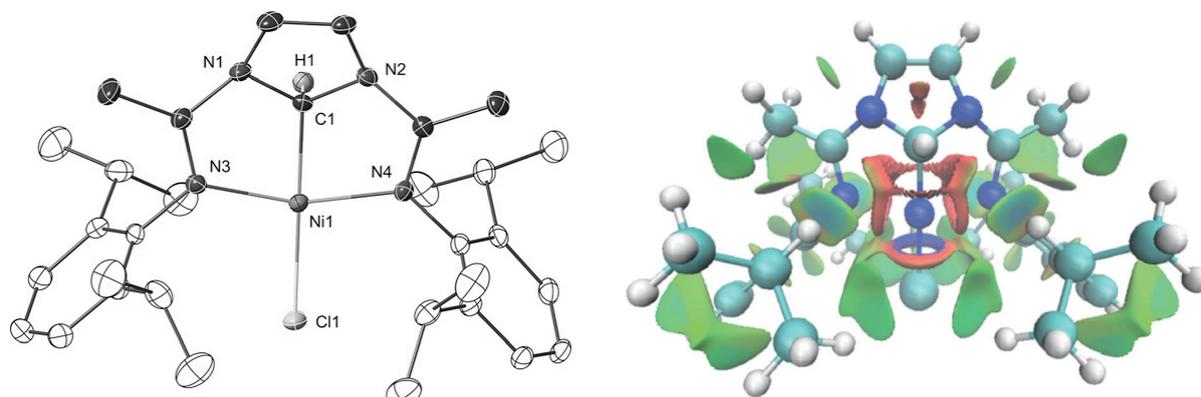


Figure 1. Structure X du complexe de nickel (à gauche) seul l'hydrogène de l'imidazolate apparaît. Schéma des interactions non-covalentes (à droite) dans ce complexes.

<sup>1</sup> X. Ren, C. Gourlaouen, M. Wesolek and P. Braunstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 12557–12560.

## P20 - EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE : ROLE DE LA DENSITE ÉLECTRONIQUE

**SANZ GARCÍA Juan,<sup>A</sup> CAMPETELLA Marco,<sup>A</sup> MASCHIETTO Federica,<sup>A</sup> CIOFINI Ilaria<sup>A</sup>**

A) Équipe CTM, PSL Research University Paris, IRCP UMR8247 École Nationale Supérieure de Chimie de Paris - Chimie ParisTech, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

Contact: [juan.sanz-garcia@chimieparistech.psl.eu](mailto:juan.sanz-garcia@chimieparistech.psl.eu)

La photochimie computationnelle a expérimenté un développement formidable au cours de ces dernières années.<sup>1</sup> Les études théoriques actuelles en photochimie permettent d'aller au-delà de la région Franck-Condon. En ce qui concerne les réactions photochimiques, afin d'avoir une vision globale complète du mécanisme réactionnel, il est nécessaire de caractériser le chemin photochimique le long des surfaces d'énergie potentielle (SEP) impliquées dans la réaction, ainsi que les points de croisement entre elles. À ce sujet, dans un travail précédent,<sup>2</sup> il a été montré qu'un index appelé  $D_{CT}$ <sup>3</sup> présente des caractéristiques topologiques similaires aux SEP des états excités. C'est grâce à cette propriété particulière que le  $D_{CT}$  fournit des informations sur la réorganisation structurale d'une molécule le long d'une réaction photochimique, ce qui permet de trouver des points stationnaires dans les SEP des états excités en l'optimisant. Cet index sert de guide aux chimistes dans l'interprétation des réactions photochimiques en fournissant une mesure spatiale du transfert de charge photo-induit.<sup>4</sup> Dans une autre étude,<sup>5</sup> il avait aussi été montré qu'il est possible de caractériser qualitativement des régions où les SEP des états excités présentent des voies de relaxation non-radiative avec un index dérivé du  $D_{CT}$  appelé  $\Pi$ . Dans ce travail, on présente un algorithme qui permet : i) la caractérisation des points stationnaires dans la SEP des états excités à partir de l'optimisation de l'index  $D_{CT}$  (Figure 1), ainsi que ii) la description des voies de relaxation non-radiative parmi les possibles points de croisement entre les SEP des différents états électroniques.

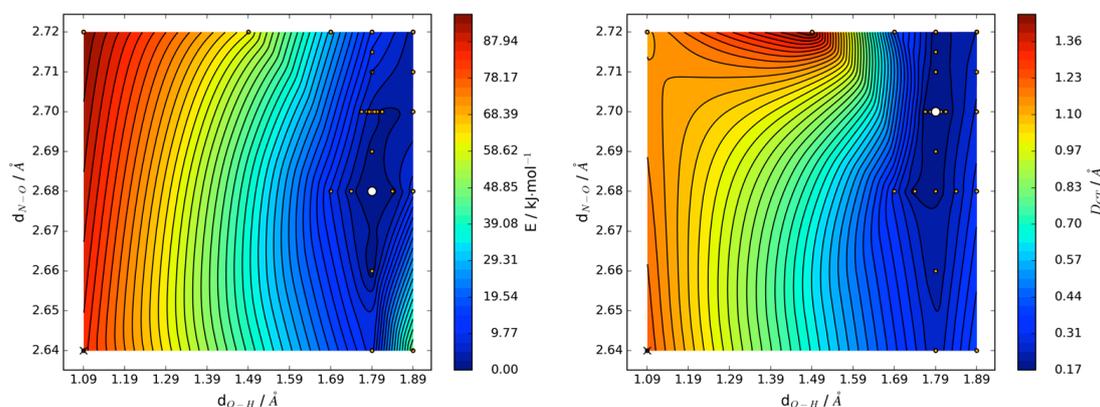


Figure 1. SEP du premier état excité (gauche) et surface du  $D_{CT}$  (droite) du système-modèle.

**Funding:** This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No 648558, STRIGES CoG grant).

**MOTS-CLEFS:** États excités, densité électronique, photochimie computationnelle.

<sup>1</sup> V. Balzani, P. Ceroni and A. Juris, *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**.

<sup>2</sup> J. Sanz García, F. Maschietto, M. Campetella and I. Ciofini, *J. Phys. Chem. A*, **2018**, *122*, 375–382.

<sup>3</sup> T. Le Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 2498–2506.

<sup>4</sup> L. Wilbraham, M. Savarese, N. Rega, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 2459–2466.

<sup>5</sup> M. Savarese, U. Raucci, P. A. Netti, C. Adamo, I. Ciofini and N. Rega, *Theor. Chem. Acc.*, **2016**, *135*, 211.

## P21 - STRATEGIES FOR THE IDENTIFICATION OF CROSSING REGIONS IN POTENTIAL ENERGY SURFACES USING DENSITY BASED INDEXES

Federica MASCHIETTO,<sup>A</sup> Juan SANZ GARCÍA,<sup>A</sup> Marco CAMPETELLA,<sup>A</sup> Ilaria CIOFINI<sup>A\*</sup>

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, F-75005 Paris, France

Contact: [federica.maschietto@chimie-paristech.fr](mailto:federica.maschietto@chimie-paristech.fr)

Unraveling the mechanistic details of photochemical reactions by means of theoretical approaches is essential not only for understanding the basic principles underlying photochemical and photophysical processes but also for the design of new photoactive systems.<sup>1</sup> However, following the evolution of potential energy surfaces of selected states is still challenging for quantum methods. In particular, it is not unusual, even for simple molecular systems that PESs come very close together so that their coupling cannot be neglected. These regions where two nuclear conformations become very similar or even cross are generally defined as 'funnel' regions, and they are of cardinal importance for the individuation of non-radiative decay pathways as well as to establish the reactivity at the excited state.<sup>2</sup> With the aim of disinvolving the study of phenomena occurring at the excited state, we set up a simple approach to identify these 'funnel' regions. Combining accurate quantum chemical methods and simple descriptors based on electron density, our protocol allows an appropriate description of different states along with the characterization of their coupling. We present our strategy using two model systems as test cases, namely a simple intramolecular Excited State Proton transfer reaction (EPST) and the analysis of the excited state PESs of an archetypal push-pull chromophore, the dimethyl-amino benzonitrile. Furthermore, we test our approach on a photo-dissociation reaction, with outstanding results: in all cases, funnel regions are correctly spotted, using both multiconfigurational and a time-dependent density functional approaches, coupled with the same density based descriptor. Not only our protocol is useful to rationalize recent experiments, but it also enriches our photochemical knowledge.

Funding : This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No 648558, STRIGES CoG grant).

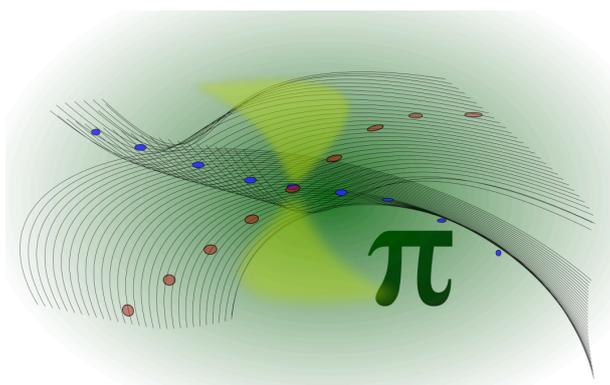


Figure 1.

---

**MOTS-CLEFS:** Crossing-regions, funnel region, excited state crossing, photoreaction study

<sup>1</sup> Robb, M. A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F. In *Reviews in Computational Chemistry*; 2000; pp 87–146.

<sup>2</sup> Savarese, M.; Raucci, U.; Netti, P. A.; Adamo, C.; Rega, N.; Ciofini, I. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135* (9), 1–7.

<sup>3</sup> Maschietto, F., Sanz García, J., Campetella, M., Ciofini, I., *J. Phys. Chem. A*, **2018**, Submitted.

## P22 - TUNED QUANTIFICATION OF PARTICLE-HOLE DISTANCE IN CHARGE-TRANSFER EXCITATIONS: A REVISED VERSION OF THE $D_{CT}$ INDEX

**PERFETTO Anna,<sup>A</sup> CAMPETELLA Marco,<sup>A</sup> CIOFINI Ilaria<sup>A</sup>**

A) Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris 11, Rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris, France

Contact: [anna.perfetto@chimie-paristech.fr](mailto:anna.perfetto@chimie-paristech.fr)

Charge Transfer (CT) excitations represent a class of electronic transitions of particular importance in chemistry. Indeed, these transitions play a key role in many systems of relevance for biological and/or technological application, such as, for instance, light-harvesting complexes in plants and bacteria or as semi-conductor polymers.<sup>1</sup> During the past decade, different indices have been devised with the aim of trying to quantify the particle-hole distance occurring in a CT transition.<sup>2-4</sup> These tools can be gathered in two main groups: the first one is based on molecular orbitals, while the second one on the electron density. Unfortunately, lonely in the framework of the  $D_{CT}$  index,<sup>4</sup> it presents two main limitations. First, the computed particle-hole distance is evaluated only on the entire system, namely it is not possibility performing a partial analysis only on a portion of the studied system. Second, it is not possible carrying out the analysis of the excitation extension on symmetric systems, because the global CT extent is null. In this context, with the aim of providing a tool capable to compute the partial particle-hole distance, in this work we have proposed a revised version of the already mentioned density based index: the  $D_{CT}$  index.<sup>4</sup> For this purpose we have conceived an *in house* program that is able to compute the  $D_{CT}$  on a given subset of atoms. In order to carry out this analysis in a satisfactory manner, we have computed the partial  $D_{CT}$  by means of two different approaches reported in literature. The first way is the standard one, namely exploiting the ground and excited state density. The second method makes use of two different partial atom charges (PAC) models, namely Mulliken and Hirshfeld.<sup>5</sup> The usefulness in using this approach has been tested in the case of model symmetrical systems characterized by a total  $D_{CT}$  either different or equal to zero.

---

**Keywords:** Charge Transfer,  $D_{CT}$ , Electron Density, Point Charges, TD-DFT.

**Funding:** This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No 648558, STRIGES CoG grant).

---

<sup>1</sup> V. Lemaire, M. Steel, D. Beljonne, J.-L. Bredas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6077.

<sup>2</sup> Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 44118.

<sup>3</sup> Guido, C. A.; Cortona, P.; Mennucci, B.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3118.

<sup>4</sup> Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2498.

<sup>5</sup> Jacquemin D.; Le Bahers T.; Adamo C.; Ciofini I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 5383.

## P23 - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE DE LA COMPLEXATION METALLIQUE SUR L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DE LA CURCUMINE ET DE SES DERIVES

MEDIGUE Nor el houda ;<sup>A</sup>HAMROUN Asma;<sup>A</sup>KELLOU-TAIRI Safia<sup>A</sup>

*A) Laboratoire de Physico-chimie Théorique et Chimie Informatique, USTHB, BP 32 EL Alia BabEzzouar, Alger, Algérie*

Contact: [safiakellou@gmail.com](mailto:safiakellou@gmail.com)

Dans ce travail, nous avons effectué une investigation théorique sur de nouveaux complexes de coordination métallique avec la curcumine et ses dérivés, tirés de la littérature avec leur structure proposée<sup>1</sup>.

La curcumine, connue pour son large spectre d'activités biologiques et pharmacologiques, présente une faible biodisponibilité. Dans ce contexte, de nombreux analogues structuraux de la curcumine, y compris les curcuminoïdes, ont été synthétisés et étudiés. En outre, la complexation de la curcumine et de ses dérivés avec quelques métaux attire de plus en plus l'attention des chercheurs, préoccupés par l'amélioration de la stabilité de cette épice dans l'organisme.

Dans l'objectif d'obtenir un aperçu réaliste de la structure moléculaire des ligands et de leurs complexes métalliques, nous avons réalisé l'optimisation géométrique et calculé quelques descripteurs électroniques pertinents, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT). Les simulations effectuées permettent d'étudier les propriétés de réactivité et aussi le mécanisme d'auto-oxydation des composés considérés.

Les résultats de la simulation seront utilisés, d'une part, pour discuter le comportement antioxydant de la curcumine, de ses dérivés et de l'influence de la complexation métallique sur ces ligands, et, d'autre part, de prédire quelques propriétés expérimentalement inaccessibles, non rapportées dans le papier de référence.

---

**MOTS-CLEFS:** Curcumine, Curcuminoïdes, Coordination métallique, Auto-oxydation, DFT.

---

<sup>1</sup>S. Wanninger, V. Lorenz, A. Subhan, and F.T. Edelmann, J. Chem. Soc. Rev. **44** (2015) 4986-5002

## P24 - SHAM-SCHLÜTER EQUATION IN SITE-OCCUPATION EMBEDDING THEORY

**MAZOUIN Laurent**,<sup>A</sup> **TSUCHIIZU Masahisa**,<sup>B</sup> **FROMAGER Emmanuel**<sup>A</sup>

*A) Laboratoire de Chimie quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg,  
4 rue Blaise Pascal, Strasbourg, France;*

*B) Department of Physics, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan.*

Contact: [lmazouin@unistra.fr](mailto:lmazouin@unistra.fr)

Site-occupation embedding theory (SOET)<sup>1</sup> is an advanced version of density-functional theory (DFT) for lattice Hamiltonians such as the Hubbard model. The essence of this theory consists in using an impurity-interacting reference system where the Coulomb interaction is switched on in a smaller part of the lattice (impurity) and suppressed in the remaining part (bath). The impurity-interacting system is, in principle, treated exactly. In practice, wave-function-based methods such as exact diagonalization (ED)<sup>2</sup> and density-matrix renormalization group (DMRG)<sup>3</sup> are used. The Coulomb repulsion in the bath is included into an effective embedding potential which restores the uniform site occupation of the physical Hubbard system via a self-consistent calculation. This approach allows us to calculate per-site correlation energies and double occupation of strongly correlated systems better than in conventional Kohn-Sham DFT<sup>4</sup>, where the reference system is described in an effective one-body fashion by using only one single Slater determinant.

Unfortunately, SOET still suffers from the lack of appropriate correlation functionals and embedding potentials which are crucial in order to perform practical calculations. Current SOET calculations are performed for the one-dimensional Hubbard model. In the case of a half-filled band and uniform site occupations, the exact embedding potential is known and yields the correct uniform site-occupation of the physical system. However, away from half-filling the introduction of an embedded impurity in a non-interacting bath induces non-uniform site occupations, due to the Peierls instability. In this peculiar case, we do not know the appropriate embedding potential that can counterbalance these oscillations. In this work, we propose to derive the exact embedding potential through second order in the interaction strength  $U$  by extending the Sham-Schlüter equation<sup>5,6</sup> to SOET, thus providing precious data for further modelling of the density-functional impurity correlation energy. We apply our results to finite-sized Hubbard rings and compare the performance of the new potentials with exact results from ED and DMRG.

---

**MOTS-CLEFS:** Sham-Schlüter equation, site-occupation embedding theory, Hubbard model

---

<sup>1</sup> E. Fromager, Mol. Phys. 113, 419 (2015).

<sup>2</sup> B. Senjean, M. Tsuchiizu, V. Robert, and E. Fromager, Mol. Phys. 115, 48 (2017).

<sup>3</sup> B. Senjean, N. Nakatani, M. Tsuchiizu, and E. Fromager, ArXiv:1710.03125 (2018).

<sup>4</sup> W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

<sup>5</sup> L.J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).

<sup>6</sup> E. Fabiano and F. Della Sala, J. Chem. Phys. 126, 214102 (2007).

## P25 - NEW COMPREHENSIVE DFT INSIGHTS OF THE EFFICIENCY OF 8-HQ AND SOME DERIVATIVES ON CORROSION INHIBITION OF ALUMINUM

**BULTEAU Yann,<sup>A</sup> LEPETIT Christine,<sup>B</sup> PEBERE Nadine,<sup>A</sup> LACAZE-DUFAURE Corinne<sup>A</sup>**

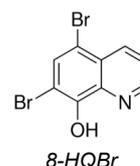
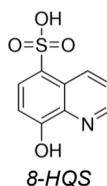
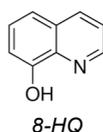
A) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 allée Emile Monso - BP44362  
31030 Toulouse cedex 4 - France;

B) LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, 205, Route de Narbonne – BP 44099  
31077 Toulouse cedex 4 - France.

Contact: [corinne.dufaure@ensiacet.fr](mailto:corinne.dufaure@ensiacet.fr)

Today, corrosion inhibition treatment of aluminum used in aeronautic industry needs to be replaced by 'green' alternatives, due to the toxicity and carcinogenic properties of the widely used chromates. One efficient and environmental friendly corrosion inhibiting molecule is the 8-hydroxyquinoline (8-HQ)<sup>1</sup>. Two other molecules with relatively similar chemical structures, 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (8-HQS) and 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline(8-HQBr) show a much weaker or little inhibitive action<sup>2,3</sup>.

It was experimentally shown that Al(8-HQ)<sub>3</sub> complexes are deposited on the Al surface and form a protective layer. In the present work, Density Functional Theory calculations on 8-HQ and derivatives aluminum complexes, Al(8-HQ)<sub>3</sub> Al(8-HQS)<sub>3</sub> and Al(8-HQBr)<sub>3</sub> were performed.



The geometrical and energetical properties of the aluminum complexes of the three 8-hydroxyquinoline derivatives have been investigated at the PBE and PBE-D2 density functional level of calculation. The nature, strength and reactivity of the Al-O bonds in the three aluminum complexes have been characterized using QTAIM (Quantum theory of Atoms in Molecules) and ELF (Electron Localization Function) topological analyses. The results are correlated to effective/non effective inhibition properties.

---

**MOTS-CLEFS:** DFT, 8-hydroxyquinoline, aluminum, corrosion inhibition, topological analysis

<sup>1</sup> L.Garrigues, N.Pebere, F.Dabosi, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1209

<sup>2</sup> S.V.Lamaka, M.L.Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7231–7247[3] J. D. Talati, R. M. Modi, *Corrosion Science*, 19 (1979) 35

## P26 - TOPCHEM2, UN PROGRAMME CONÇU POUR L'ANALYSE TOPOLOGIQUE SUR GRILLES TRIDIMENSIONNELLES DE FONCTIONS DE LOCALISATION. APPLICATION AUX CLUSTERS PYRAMIDAUX D'ARGENT ET D'OR.

PILMÉ Julien,<sup>A</sup> DULONG Clément,<sup>A</sup> MADEBÈNE Bruno,<sup>A</sup> RICHARDI Johannes<sup>A</sup>

A) Sorbonne Université. 4 Place Jussieu, 75005. Paris. France

Contact: [pilme@lct.jussieu.fr](mailto:pilme@lct.jussieu.fr)

Dans cette contribution, la version la plus récente du programme TopChem sera présentée.<sup>1,2</sup> Le code est spécifiquement conçu pour des analyses topologiques sur grilles tridimensionnelles de la fonction de localisation ELF, du potentiel électrostatique moléculaire et de la densité électronique.<sup>3,4</sup> Le fonctionnement des algorithmes permettant la localisation des points des critiques, la recherche des bassins ainsi que le calcul des propriétés intégrées (populations et moments électrostatiques distribués) sera détaillée. Une application du code à des clusters pyramidaux d'or et d'argent en interaction avec des thiols et thiolates optimisés dans un formalisme DFT avec bases d'ondes planes (programme Quantum Espresso) sera également présentée. Le but de ce travail est de réaliser une étude comparative des interactions métal-ligand, Ag-Ag et Or-Or dans différents clusters modèles afin d'identifier et de prédire les sites privilégiés de réactions pour, *in fine*, affiner les paramètres du champ de forces *ReaxFF* utilisé dans des dynamiques moléculaires classiques.<sup>5</sup>

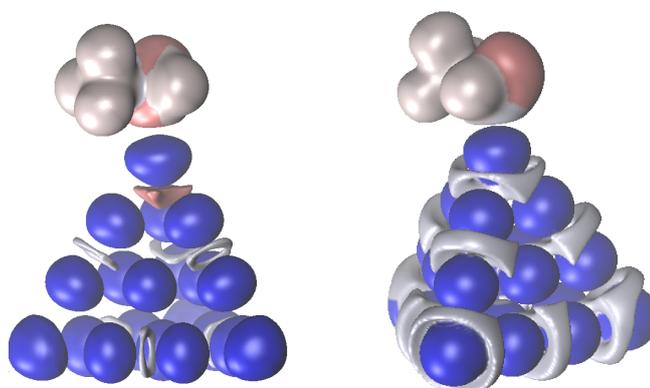


Figure 1. Domaines de Localisation ELF d'une pyramide d'argent  $Ag_{20}$  en interaction avec une molécule de methanthiol. A droite, Gaussain09 & TopMod; A gauche: Quantum Espresso & TopChem2.

**MOTS-CLEFS:** ELF – QTAIM – Analyse topologique - Programme – *ReaxFF*

<sup>1</sup> D. Kozłowski and J. Pilmé *J Comput Chem* 32 (2011) 3207–3217.

<sup>2</sup> See webpage: <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/pilme/topchempage.html>

<sup>3</sup> B. Silvi and A. Savin *Nature*, 371(1994), 683-686.

<sup>4</sup> R. F. W. Bader *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York (1990).

<sup>5</sup> A.C Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001). 9396-9409.

# P27 - CARACTERISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE D'OLIGOMERES AMIDURES DE ZINC FORMES DURANT LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE ZnO

ZHAO Zhihua,<sup>A</sup> LECANTE Pierre,<sup>B</sup> MARTY Jean-Daniel,<sup>C</sup> MINGOTAUD Christophe,<sup>C</sup>  
KAHN Myrtil,<sup>A</sup> LEPETIT Christine<sup>A</sup>

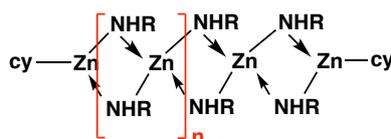
A) Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR 8241, Toulouse;

B) Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011, Toulouse;

C) Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, Toulouse.

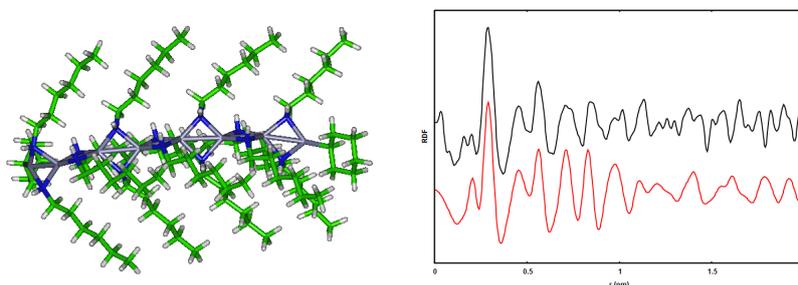
Contact: [christine.lepetit@lcc-toulouse.fr](mailto:christine.lepetit@lcc-toulouse.fr)

L'hydrolyse d'un précurseur organométallique en présence d'amines à longues chaînes alkyles, permet de préparer des nanoparticules d'oxyde de zinc de taille et de morphologie contrôlées.<sup>1,2</sup> Les spectres RMN et la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) suggèrent la formation d'oligomères par déprotonation de l'amine en ligand amidure, capable de ponter deux centres métalliques.<sup>2</sup>



Des structures oligomériques d'amidures de zinc, contenant jusqu'à 16 atomes de zinc, ont été calculées au niveau PBE-D3/DGDZVP et un mécanisme d'oligomérisation a été proposé. La comparaison des signaux WAXS expérimentaux et simulés permet de proposer l'oligomère à 12 atomes de zinc comme structure expérimentale majoritaire formée avant gélification (Figure 1).

Les différentes liaisons Zn-N et Zn-alkyle du motif monomère ont été finement caractérisées par analyse topologique ELF (Electron localization Function) et QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules). Des descripteurs de réactivité chimique (Indices de Fukui ou descripteur dual), condensés sur les bassins ELF et QTAIM ont permis de mettre en évidence la nature et la réactivité particulière des liaisons zinc-amidure terminales.



**Figure 1.** Structure calculée de l'oligomère à 12 atomes de zinc qui présente le meilleur accord de l'analyse WAXS expérimentale (*en noir*) et théorique (*en rouge*). Niveau de calcul PBE-D3/DGDZVP.

**MOTS-CLEFS:** Nanoparticules d'oxyde de zinc. Oligomères d'amidures de zinc. Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS). Analyses topologiques QTAIM et ELF.

<sup>1</sup> M. L. Kahn, A. Glaria, C. Pages, M. Monge, L. Saint Macary, A. Maisonnat and B. Chaudret, *J. Mater. Chem* 19 (2009) 4044-4060.

<sup>2</sup> Z. Zhao, Y. Coppel, J. Fitremann, P. Fau, C. Roux, C. Lepetit, P. Lecante, J.-D. Marty, C. Mingotaud, M. L. Kahn, en préparation.

## P29 - CONCEPTION D'UNE NOUVELLE CLASSE DE COFs POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

**RAHALI Seyfeddine,<sup>A</sup> SEYDOU Mahamadou,<sup>B</sup> WOO Tom,<sup>C</sup> TANGOUR Bahoueddine<sup>D</sup>**

A) Laboratoire CEISAM UMR CNRS 6230 Université de Nantes - Faculté des Sciences et des Techniques 2 rue de la Houssinière, BP 92208 44322 Nantes Cedex 3, France; B) Laboratoire Interface, Traitement Organisation et Dynamique des Systèmes, Université Paris Diderot, 15 Rue Jean Antoine de Baïf, 75013 Paris Paris 7, France; C) Centre for Catalysis Research and Innovation, Department of Chemistry and Biomolecular Science, University of Ottawa, 10 Marie Curie Private, Ottawa K1N 6N5, Canada; D) Unité de recherche en modélisation des sciences fondamentales et didactiques, université de Tunis El Manar, IPEIEM, BP 254, El Manar 2, 2096 Tunis, Tunisie

Contact: saif.rahali@gmail.com

L'épuisement des ressources énergétiques fossiles non renouvelables et la croissance de la demande énergétique posent un problème majeur pour l'humanité. L'avenir de l'humanité repose donc sur la transition vers les énergies vertes et renouvelables. Parmi les solutions envisagées, l'hydrogène moléculaire représente une alternative énergétique prometteuse pour une utilisation dans le futur comme un vecteur d'énergie dans de diverses applications mobiles. Cependant, le stockage de l'hydrogène est le principal obstacle aux applications mobiles. Pour résoudre ce problème, des méthodes alternatives qui consistent à stocker l'hydrogène par adsorption physique sur des substrats poreux ou laminaires ont été proposées. Parmi les composés capables d'emmagasiner l'hydrogène, une famille de matériaux poreux très prometteurs de types 'Covalent Organic Frameworks' (COFs), suscitent l'intérêt de la communauté scientifique à cause de leurs propriétés particulièrement intéressantes. Malgré la diversité de ces matériaux, aucune d'entre elles ne permettent pas d'atteindre les valeurs fixées par le département de l'énergie des États-Unis pour des applications mobiles. Nous avons réussi à concevoir de nouveaux matériaux nanoporeux hypothétiques de types COFs. En effet, nous avons utilisé des molécules contenant du soufre pour construire des couches périodiques 2-D qui ont finalement été empilées pour former des COFs tridimensionnels. Ainsi nous avons testé ces nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Les calculs ont été effectués au moyen de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) sous deux approches ; une approche moléculaire en utilisant gaussian09, et une approche périodique en utilisant le code VASP. Nous avons évalué la capacité de stockage de H<sub>2</sub> dans des conditions thermodynamiques différentes en utilisant les simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC).

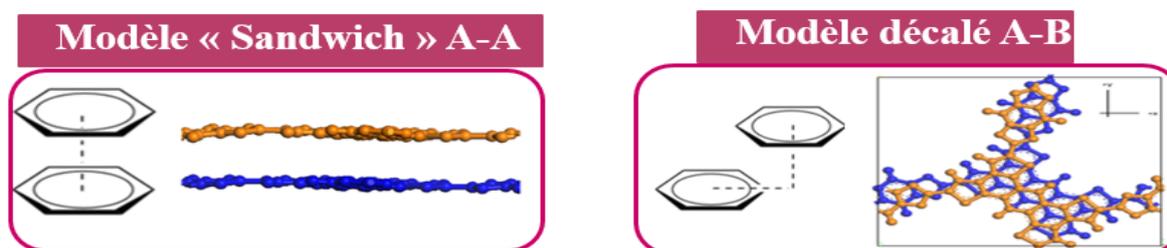


Figure 1. Construction des COFs tridimensionnels

Les résultats des simulations ont montré que les nouveaux COFs sont des bons candidats pour le stockage de l'hydrogène puisqu'ils ont présenté des capacités massiques (3,8 wt%) et volumétriques (16 g/L) très proche aux valeurs cible de DOE.

**MOTS-CLEFS:** COFs, H<sub>2</sub>, DFT, GCMC.

## P30 - ÉTUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET RÉDOX DE CLUSTERS OCTAÉDRIQUES DE MOLYBDÈNE

THI PHAM Diep,<sup>A</sup> FONTAINE Bruno,<sup>A</sup> CORDIER Stéphane,<sup>A</sup> CUNY Jérôme,<sup>B</sup> GAUTIER Régis<sup>A</sup>

A) *Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Univ Rennes, ENSC Rennes, CNRS, 35000 Rennes, France* ; B) *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France*

Contact: [thi-diep.pham@ensc-rennes.fr](mailto:thi-diep.pham@ensc-rennes.fr)

Depuis les travaux de R. H. Holm sur la chimie du rhénium, la mise en solution des motifs à clusters élaborés à l'état solide a entraîné un essor considérable au niveau mondial de la chimie des clusters<sup>1,2</sup>. La solubilisation des motifs permet l'introduction autour des clusters de ligands inorganiques, organiques ou hybrides organiques/inorganiques. Étant donné le coût élevé du rhénium, la recherche de nouveaux précurseurs octaédriques à base de molybdène a été entreprise. De récents travaux ont montré que les clusters  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X}$  = halogène) peuvent être mis en solution et utilisés pour interagir avec des cations et/ou des ligands organiques et organométalliques afin d'élaborer par « chimie douce » des assemblages supramoléculaires ou des matériaux hybrides<sup>3,4</sup>.

Afin de mieux comprendre la stabilité des espèces, les propriétés rédox de ces clusters doivent être étudiés. L'étude théorique des motifs isolés de formule générale  $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}'_6$  (avec  $\text{X}$  et  $\text{X}'$  halogènes) a été entreprise à l'aide de calculs DFT. La variation du compte électronique de l'espèce octaédrique permet de modifier ses propriétés structurales et physico-chimiques telles que la symétrie, les propriétés magnétiques ou optiques ou encore les potentiels d'oxydo-réduction. Le calcul de ces potentiels est d'un intérêt majeur pour les expérimentateurs afin d'identifier les espèces les plus réactives et les plus stables.

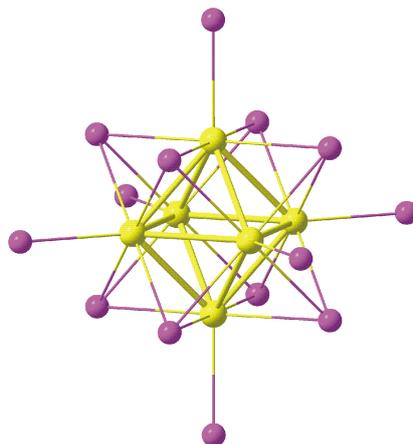


Figure 1. Cluster octaédrique à faces coiffées  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$

**MOTS-CLEFS:** calculs DFT, structure électronique, clusters octaédriques.

<sup>1</sup> O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4778.

<sup>2</sup> Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4888.

<sup>3</sup> G. Pilet, K. Kirakci, F. de Montigny, S. Cordier, C. Lapinte, C. Perrin, A. Perrin, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 5, 919.

<sup>4</sup> D. Méry, L. Plault, C. Ornelas, J. Ruiz, S. Nlate, D. Astruc, J.-C. Blais, J. Rodrigues, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 1156.

## P31 - BENCHMARKING DOUBLE-HYBRID DENSITY FUNCTIONALS ON EXCITED ELECTRONIC STATES

Carmela MORGILLO,<sup>A</sup> Alistar OTTOCHIAN,<sup>A</sup> Giovanni SCALMANI,<sup>B</sup> Mike J. FRISCH,<sup>B</sup>  
Ilaria CIOFINI,<sup>A</sup> Carlo ADAMO<sup>A</sup>

A) Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris 11, Rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris, France

B) Gaussian, Inc. 340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford, Connecticut

Contact: [carmela.morgillo@chimie-paristech.fr](mailto:carmela.morgillo@chimie-paristech.fr)

The accurate modelling of excited-state properties of large (organic) systems is a challenge of broad interest for chemists. From excited-state reactivity<sup>1,2</sup> to electronic spectroscopy<sup>3,4</sup>, it allows for a comprehensive understanding of complex photomechanisms<sup>5</sup>, to design and characterize novel candidates in dye and probe chemistry. This list is not exhaustive but representative of the various excited-state applications which could be explored within the modelling landscape. Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) is among effective approach to deal with excited states, coupling accuracy with reasonable computational costs. However, it has been underlined how such approach fails in predicting some difficult cases, such as (long-range) charge transfer excitations. Here we present an implementation and benchmark of double-hybrid density functionals (DHDF)<sup>6</sup> within TD-DFT. In particular, in the extension to excited state, DHDF exploit a second order perturbative treatment with Head-Gordon's CIS(D) correction<sup>7</sup>. To verify the accuracy and reliability of these functionals, several benchmarks of vertical excitations energies have been considered together with intermolecular complexes showing charge transfer excitations. The obtained results show the excellent accuracy that can be reached by this class of functionals, also in these latter difficult cases

**Funding:** This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No 648558, STRIGES CoG grant).

---

<sup>1</sup> Robb, M. A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F. *Reviews in Computational Chemistry*; 2007; pp 87–146.

<sup>2</sup> Savarese, M.; Brémond, E.; Antonov, L.; Ciofini, I.; Adamo, C. *ChemPhysChem* 2015, 16, 3966–3973.

<sup>3</sup> Barone, V.; Bloino, J.; Biczysko, M.; Santoro, F. J. *Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 540–554.

<sup>4</sup> Brémond, E.; Alberto, M. E.; Russo, N.; Ricci, G.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 10019–10027.

<sup>5</sup> Hammes-Schiffer, S. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1881–1889.

<sup>6</sup> Grimme, S., *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 034108-16

<sup>7</sup> Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 219, 21 – 29.

## P32 - ETUDES TD-DFT ET POST HARTREE-FOCK DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE COLORANTS 'ESIPT'

VERITE Pauline,<sup>A</sup> MASSUE Julien,<sup>B</sup> ULRICH Gilles,<sup>B</sup> JACQUEMIN Denis<sup>A</sup>

A) CEISAM, UMR CNR 6230, Faculté des Sciences et Techniques, 2 rue de la Houssinière, 44322 NANTES Cedex3, France; B) ICPEES, UMR CNRS 7515, ECPM, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2, France.

Contact: [Pauline.Verite@univ-nantes.fr](mailto:Pauline.Verite@univ-nantes.fr)

Des émetteurs présentant un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT : *excited-state intramolecular transfer*), basés sur un squelette 2-(2'-hydroxyphényl)benzazole (HBX) et incorporant des substituants trialkyl- ou triarylsilyle à diverses positions ont été synthétisés et montrent des émissions intenses dans plusieurs environnements (solution, polymère et poudre).

Dans ce contexte, la nature des états excités a été étudiée avec la théorie de fonctionnelle de densité dépendante du temps (TD-DFT) en modélisant les effets de solvant grâce à la version corrigée de l'approche en réponse linéaire du modèle PCM. Les énergies obtenues ont également été corrigées à l'aide de l'approche ADC(2) (*second-order algebraic diagrammatic construction*). Pour évaluer les barrières d'énergies jouant un rôle à l'état excité, l'état de transition du transfert de proton à l'état excité a été déterminé ainsi que l'état de transition conduisant à l'intersection conique du tautomère keto, de façon à estimer à la fois la facilité du transfert de proton et la possibilité de déactivation non-radiative. Notre analyse prédit un état keto-excité,  $K^*$ , plus stable que son équivalent énol,  $E^*$ , donc une émission de  $K^*$ , en accord avec les données expérimentales. L'évolution de la longueur d'onde de fluorescence en fonction des substituants utilisés est également bien reproduite par la théorie.

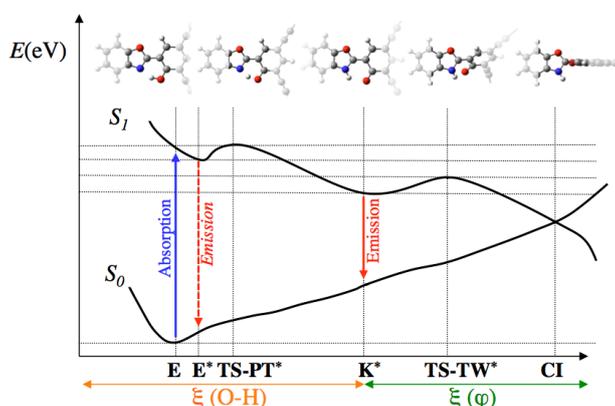


Figure 1. Représentation de la surface d'énergie potentielle lors du processus ESIPT, avec tout d'abord un transfert de proton (coordonnée de réaction O-H), suivi d'une torsion de la structure conduisant à une intersection conique (CI) et un retour à l'état fondamental.

**MOTS-CLEFS:** TD-DFT, ADC(2), ESIPT, Fluorescence

## P33 - THEORETICAL RATIONALIZATION OF THE PHOTOLUMINESCENCE OF C<sub>60</sub> RADICAL CATION

**SOLER-PARPAL Jordi,<sup>A</sup> SARKAR, Rudraditya,<sup>A</sup> BOGGIO-PASQUA Martial<sup>A</sup>**

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, CNRS et Université Toulouse 3, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Contact: martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr

Interest in fullerenes has been renewed recently in astrophysics as a consequence of their detection in circumstellar environments.<sup>1</sup> In particular, C<sub>60</sub><sup>•+</sup> was detected in diffuse interstellar medium and its presence has been related to some diffuse interstellar bands (DIBs) whose origin was previously unknown.<sup>2</sup> Recent laboratory observations in neon matrices show that upon laser excitation at 785 nm, C<sub>60</sub><sup>•+</sup> exhibits a radiative decay at 965 nm, while UV photoexcitation does not lead to any significant luminescence.<sup>3</sup>

To rationalize this original photophysical behavior, we have performed time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations on C<sub>60</sub><sup>•+</sup> to investigate the potential energy surfaces of the relevant electronic states. The proposed photophysical pathway (Figure 1) sheds light on the experimental measurements: The near-infrared (IR) laser excitation populates the eleventh doublet excited state (D<sub>11</sub>) that decays to the lowest first bright excited state D<sub>5</sub>, where photoluminescence is predicted, as D<sub>5</sub> is largely separated from the lower electronic states (D<sub>0</sub>-D<sub>4</sub>). The location of a sloped conical intersection (CI) at high energy, which allows for nonradiative decay to the ground state (D<sub>0</sub>), explains the absence of fluorescence under ultraviolet (UV) photoexcitation. Indeed, the CI is energetically accessible only for UV and not for near-IR photoexcitation. Our findings may be interesting to astrophysicists who are looking for the origin of some DIBs and of unidentified IR emission bands observed in the interstellar medium.

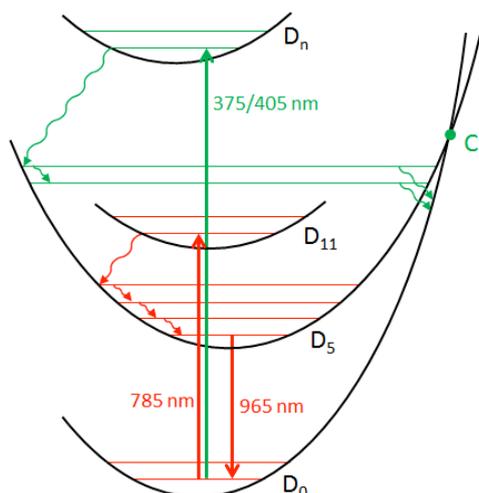


Figure 1. Proposed photophysical pathway for C<sub>60</sub><sup>•+</sup>.

**MOTS-CLEFS:** Fullerene, TD-DFT, Photophysics, Luminescence, Conical intersection

<sup>1</sup> J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. Malek, *Science* 329 (2010) 1180–1182.

<sup>2</sup> E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, and J. P. Maier, *Nature* 523 (2015) 322–323.

<sup>3</sup> D. V. Strelnikov, B. Kern, and M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 7356–7361.

## P34 - ÉTATS ÉLECTRONIQUES D'ÉNERGIE BASSE DES MOLECULES $AB_n$ ( $A = \text{Sc-Ni}$ , $B = \text{Cu/Ag/Au}$ , $n = 1,2$ )

ALIZADEH SANATI Davood; ANDRAE Dirk

*Chimie Physique et Théorique, Institut de Chimie et Biochimie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Allemagne.*

Contact: [dirk.andrae@fu-berlin.de](mailto:dirk.andrae@fu-berlin.de)

Des petites molécules formées par atomes des éléments de transition sont les motifs constitutifs des systèmes actifs en catalyse ou en photochimie, des nanomatériaux et des dispositifs électroniques ou magnétiques qui reçoivent actuellement beaucoup d'attention non seulement en recherche appliquée, mais aussi en recherche fondamentale<sup>1</sup>. Nous présentons ici quelques résultats des études théoriques concernant les états électroniques des petites molécules AB et AB<sub>2</sub> où A = Sc-Ni et B = Cu/Ag/Au.

Molécules diatomiques AB : Courbes d'énergie potentielle dans les deux cas de représentation  $\Lambda$ -S et de représentation  $\Omega$  (complet jusqu'aux limites de dissociation les plus basses en énergie) obtenu par la méthode MRCI, effets relativistes scalaires inclus par utilisation du Hamiltonien Douglas-Kroll-Hess (DKH) et couplage spin-orbite traité en manière perturbative par utilisation des termes spin-orbite du Hamiltonien Breit-Pauli en combinaison avec des fonctions d'onde CASSCF.

Molécules triatomiques AB<sub>2</sub> : Surfaces d'énergie potentielle en représentation  $\Lambda$ -S pour états électroniques d'énergie basse obtenu par la méthode MRCI, effets relativistes scalaires inclus par utilisation du Hamiltonien Douglas-Kroll-Hess (DKH). Pour les deux structures B-A-B ( $D_{\square h}$  ou  $C_{2v}$ ) et A-B-B ( $C_{\square v}$ ), les surfaces d'énergie potentielle sont construits par interpolation avec des fonctions spline dès d'un ensemble d'environ 230 points *ab initio* uniques qui couvrent l'intervalle des distances internucléaires entre 2 Å et 3,5 Å et, en cas de B-A-B, l'intervalle de l'angle de liaison entre 40° et 180°.

En cas favorable, nos résultats nous permettent d'identifier et caractériser l'état électronique fondamentale d'une molécule AB ou AB<sub>2</sub>. En autres cas, nous avons parfois trouvé deux ou plusieurs états électroniques, candidats pour l'état fondamental avec une géométrie moléculaire d'équilibre similaire ou différente, qui diffèrent en énergie par moins de 0,01 eV ou 80 cm<sup>-1</sup>. En plus, nous avons pu identifier et caractériser, pour toutes les molécules AB et AB<sub>2</sub>, plusieurs états électroniques stables. Les données maintenant disponibles permettent aussi d'estimer l'énergie de dissociation pour les différentes voies de dissociation, par exemple (i)  $AB(X^{2S+1}\Lambda) + B(^2S)$ , (ii)  $A(^{2S+1}L) + B_2(X^1\Sigma_g^+)$  ou (iii)  $A(^{2S+1}L) + 2B(^2S)$  en cas de AB<sub>2</sub>.

---

**MOTS-CLEFS:** Molécules di- ou triatomiques hétéronucléaires, interaction des configurations électroniques multi-référentielles (MRCI), Hamiltonien Douglas-Kroll-Hess, couplage spin-orbite, surface d'énergie potentielle

<sup>1</sup> (a) D. Sellmyer, R. Skomski (eds.): *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer, New York, 2006; (b) D. Astruc: *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, Berlin, 2007; (c) Y. H. Jo et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 1037–1041; (d) M. D. Morse, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049–1109.

## P35 - CARBOXYLIC ACID-CAPPED SMALL RUTHENIUM NANOPARTICLES: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CASE STUDY WITH ETHANOIC ACID

**GONZALEZ-GOMEZ Roberto**,<sup>A,B</sup> **CUSINATO Lucy**,<sup>A</sup> **AMIENS Catherine**,<sup>B</sup> **DEL ROSAL Iker**,<sup>A</sup>  
**PHILIPPOT Karine**,<sup>B</sup> **POTEAU Romuald**<sup>A</sup>

A) LPCNO (IRSAMC), Université de Toulouse ; INSA, UPS ; CNRS (UMR 5215); Institut National des Sciences Appliquées, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France; B) LCC-CNRS, Université de Toulouse, UPS, 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077-Toulouse Cedex 4, France.

Contact: roberto.gonzalez@lcc-toulouse.fr

The interest in metal nanoparticles (MNPs) continues to be very strong in both academic and industrial domains owing to their applications in several fields <sup>1</sup>. Properties of MNPs are usually different to those of matter and molecular transition metal complexes. This relies on an electronic structure intermediate between the quantized levels in finite-size small compounds and the band structure in solids. MNPs properties depend on their shape, size, defects and nature and surface coverage rate of ligands. The organometallic approach is a powerful way to produce controlled nanosystems with specific properties in a reproducible manner.

Regarding ruthenium nanoparticles (RuNPs), they have been reported to be stabilized by amines, phosphines, carbenes, alcohols, carbon monoxide, etc <sup>2</sup>. Despite this diversity, there is still a need to modify their surface in order to improve their properties and to extend their multifunctionality. Although carboxylic acids are widely used as surfactants in colloids synthesis, to our knowledge the adsorption of carboxylic acids RCOOH (R≠H) on metal surfaces have received less attention.

For this purpose, we started studying the surface properties of RuNPs stabilized by carboxylic acids as a model in order to bring an understanding of structure/property relationships at the nanoscale. The RuNPs were synthesized following the organometallic approach <sup>3</sup> using ethanoic acid (EtAc) as a stabilizer. The TEM characterization revealed small NPs with a homogeneous morphology. The surface state of these RuNPs has been probed by IR and NMR techniques leading to a mapping of their surface. In parallel, DFT calculations have been performed according to a thermodynamic model <sup>4</sup> fed with DFT energies. Also, it has been carried out a systematic analysis of the bond properties and of the electronic states (Density of States, Crystal Orbital Hamilton Population, atomic charges). As it will be presented, the experimental and theoretical results are in good agreement making it thus a first step to build a model to understand the ligand influence on MNPs properties.

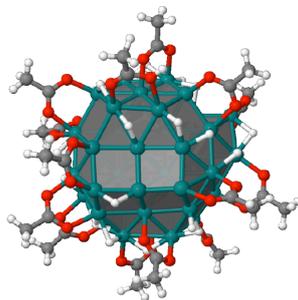


Figure 1. Ru55@EtAc NP model

**MOTS-CLEFS:** metals nanoparticles, modelization and surface properties.

<sup>1</sup> G. Schmid, Ed. *Nanoparticles. From theory to applications*, 2<sup>nd</sup> ed; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.

<sup>2</sup> L. M. Martínez-Prieto and B. Chaudret, Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination, *Acc. Chem. Res.*, 2018.

<sup>3</sup> C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines and K. Philippot, *Coord. Chem. Rev.* 38 (2016) 409-432.

<sup>4</sup> L. Cusinato, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. Del Rosal and R. Poteau, *Nanoscale* 8 (2016) 10974-10992.

## P36 - AB INITIO INSIGHTS INTO THE INTERPLAY BETWEEN ELECTROCHEMISTRY AND SOLVENT AT INTERFACES

Filhol Jean-Sébastien<sup>A</sup> Anja Kopac Lautar Anja,<sup>A,B</sup> Doublet Marie-Liesse<sup>A</sup>

A) CTMM, ICGM, UMR 5253, Université de Montpellier, Montpellier, France;

B) Department of Materials Chemistry, National Institute of Chemistry, Slovenia

Contact: [jean-sebastien.filhol@umontpellier.fr](mailto:jean-sebastien.filhol@umontpellier.fr)

The electrochemical interface is fundamental to understand electrochemical reactions for energy conversion applications (fuel cells), corrosion, electroplating or for electrochemical energy storages devices such as Li-ion batteries. Nevertheless, it is extremely complex to model electrochemical effects, given the complexity of the electrode-electrolyte interface.<sup>1</sup> Classical models fairly well reproduce the global behavior of such an interface, but they are oblivious to the quantum phenomena occurring at the interface. Ab initio approaches can describe this quantum behavior with good accuracy, although most of these approaches do not account the full complexity of the electrochemical interface, i.e. by including potential effects, the solvent (at least hundreds/thousands of molecules) and salts in their structural and time-dependent dimension. We will present an overview of a novel approach to rationalize the electrochemical phenomena occurring at such complex interface. We will first discuss how electrochemical reactivity at interfaces can be understood with specific tools such as a conceptual DFT approach: among many descriptors, the Fukui function<sup>2</sup> appears naturally as the pertinent descriptor to predict and rationalize the electrochemical processes (passivation layer, ageing phenomena, side reaction). We will then present a mixed implicit/explicit solvent approach (exemplified by Li/Mg/Ethylene carbonate (EC)<sup>3</sup> and Mg/Dimethoxyethane (DME) interfaces) that allows recovering the proper electrochemical properties at a limited cost.

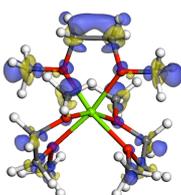


Figure 1. Fukui function of the  $\text{Mg}(\text{DME})_3^{2+}$  at a Mg electrode

---

**MOTS-CLEFS:** Ab initio electrochemistry, solvation, interface, conceptual DFT

<sup>1</sup> M. Mamatkulov, J.-S. Filhol<sup>\*</sup>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 7675 - 7684

<sup>2</sup> J.-S. Filhol<sup>\*</sup>, M.-L. Doublet. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19023-19031

<sup>3</sup> N. Lespes, J.-S. Filhol<sup>\*</sup> *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3375-3382

## P37 - THEORETICAL CHARACTERIZATION OF THE DIVERSITY OF CARBONACEOUS CLUSTERS OF ASTROPHYSICAL INTEREST

DUBOSQ Clément,<sup>A</sup> SIMON Aude,<sup>A</sup> RAPACIOLI Mathias<sup>A</sup>

A) LCPC – IRSAMC UMR 5626, CNRS, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 09, France

Contact: [clement.dubosq@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:clement.dubosq@irsamc.ups-tlse.fr), [aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr),  
[mathias.rapacioli@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:mathias.rapacioli@irsamc.ups-tlse.fr)

Le milieu interstellaire (MIS) est un milieu riche en espèces carbonées où la chimie du carbone est active. Le carbone y est observé sous différentes formes allant d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) aux grains carbonés amorphes. Grâce aux mesures spectroscopiques, de nombreuses espèces ont pu être identifiées. Une région spectrale dans l'infrarouge moyen est observée dans de nombreuses régions du MIS présente des bandes attribuées à des populations de HAP<sup>1</sup>. Ces bandes sont communément appelées "Aromatic Infrared Bands" (AIB). Cependant, malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques, la question de l'identification précise des porteurs de ces bandes reste ouverte.

Dans le cadre du projet PACHYNO<sup>2</sup> (Probing the diversity of Astrophysically relevant Carbon and Hydrogen NaNO particules) en collaboration avec les laboratoires de l'ISMO et du LiPHY, nous cherchons à caractériser diverses structures d'agrégats carbonés et hydrocarbonés de plusieurs dizaines d'atomes de carbones via des calculs "Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding" (SCC-DFTB). L'objectif de ce projet est d'identifier des familles de structures au travers de leurs propriétés spectroscopiques (UV et IR) et pouvant contribuer aux AIB.

Notre travail consiste à identifier diverses structures carbonées et à déterminer leurs possibles contributions aux spectres des AIB mesurés dans le MIS. Dans ce poster, je vous présente les premiers résultats issus de calculs SCC-DFTB<sup>3</sup>. Ces calculs ont été menés avec le code deMonNano<sup>4</sup>. Un premier ensemble de géométries a été généré au travers d'un calcul "Parallel Tempering Molecular Dynamic" (PTMD) par Falvo et collaborateur avec le potentiel AIREBO<sup>5</sup>. Ces géométries ont ensuite été affinées avec un calcul de relaxation au niveau SCC-DFTB. Les propriétés spectroscopiques IR ont ensuite été déterminées et un référencement des résultats de spectroscopie IR a été mené en utilisant comme repère des calculs B3LYP/pc-1 sur un ensemble réduit de géométries. Les premiers résultats obtenus montrent des tendances qui semblent concorder avec les mesures de spectroscopie IR effectuées dans le MIS.

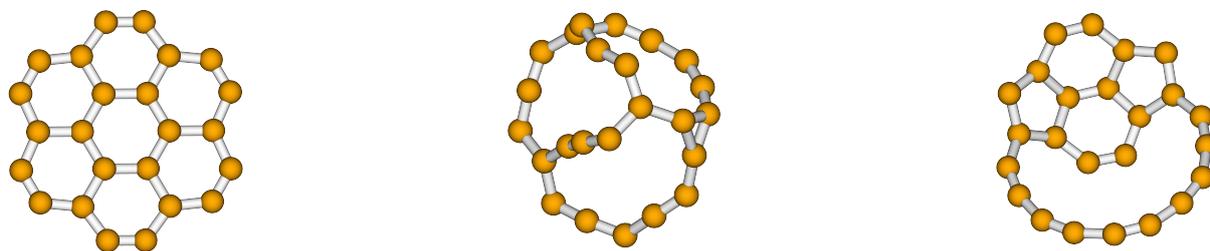


Figure 1. Exemples d'isomères de C<sub>24</sub> relaxés en SCC-DFTB.

**MOTS-CLEFS:** agrégat carbonés, astrophysique, spectroscopie, DFTB

<sup>1</sup> Tielens, A. G. G. M. (1998). Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust. *The Astrophysical Journal*, 499(1), 267.

<sup>2</sup> ANR PACHYNO, ANR-16-CE29-0025-02

<sup>3</sup> CALMIP computing facility ([www.calmip.univ-toulouse.fr](http://www.calmip.univ-toulouse.fr))

<sup>4</sup> [demon-nano.ups-tlse.fr](http://demon-nano.ups-tlse.fr)

<sup>5</sup> Falvo, C., Friha, H., Pino, T., Dhaouadi, Z., Parneix, P., Calvo, F., & Bréchnignac, P. (2013) *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(25), 10241-10250.

## P38 - ETUDE THEORIQUE DE LA DECOMPOSITION DE P<sub>4</sub> SUR UNE NANOPARTICULE DE NICKEL

**BATHELLIER Adrien**<sup>A</sup>, **POTEAU Romuald**<sup>A</sup>, **DEL ROSAL Iker**<sup>A</sup>

A) LPCNO, INSA, 135 avenue de Rangueil, 31077 TOULOUSE CEDEX 4 - FRANCE

Contact: [adrien.bathellier@insa-toulouse.fr](mailto:adrien.bathellier@insa-toulouse.fr)

Depuis plusieurs années, une attention particulière a été portée sur les surfaces de phosphures de nickel (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>), aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental<sup>1</sup>, en raison de leurs propriétés magnétique, optique ou de stockage d'énergie. Plus récemment différentes études<sup>2</sup> montrent que ces mêmes propriétés peuvent être retrouvées sur les nanoparticules (Nps) de phosphures de nickel modulées par la taille et la morphologie de celles-ci. Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour la préparation des NPs de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> afin de contrôler leurs tailles, formes et compositions. Dans notre cas, on va s'intéresser à des Nps de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> formées par décomposition d'alkyle-phosphine et de tri-noctylphosphine (TOP) introduit en large excès sur des Nps de nickel à hautes température (supérieur à 260 °C)<sup>3</sup>.

Une étude récente<sup>4</sup> a reporté que le TOP pouvait être remplacé par du phosphore blanc (P<sub>4</sub>). En effet, une stœchiométrie Ni/P = 2 conduit à la formation de NPs de Ni<sub>2</sub>P d'une taille de 25nm.

Dans cette étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons exploré une voie réactionnelle favorable pour la formation de Ni<sub>2</sub>P par la décomposition et la migration de P<sub>4</sub> sur la surface d'une NP de Ni. Les premières étapes du mécanisme de formation de NiP<sub>2</sub> ont été étudiées en considérant une NP de nickel de diamètre de 1nm contenant 55 atomes. La structure électronique de la NP au cours de la réaction a été systématiquement analysée en termes de densité d'états (DOS) et de facteur orbitaire (analyse COHP).

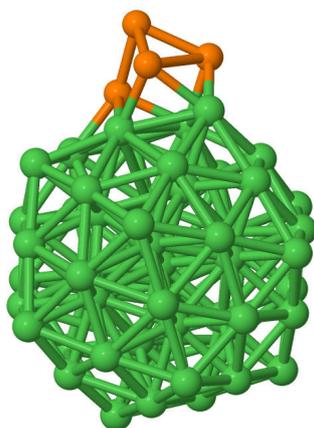


Figure 1. Déposition du P<sub>4</sub> sur une nanoparticule de Ni.

**MOTS-CLEFS:** DFT, phosphure de nickel, nanoparticule de nickel, phosphore blanc.

<sup>1</sup> E. Bekaert, J. Bernardi, S. Boyanov, L. Monconduit, M. Doublet, and M. Me, *J. Phys. Chem. C*, S. <sup>2</sup>Carenco, X. F. Le, J. Shi, L. Roiban, O. Ersen, and M. Nicolas *Chem. Matter*, vol. 23, pp. 2270–2277. 2011. <sup>3</sup>Carenco, S., Portehault, D., Boissière, C., Mézailles, N., & Sanchez, C. (2014). *Advanced* <sup>4</sup>Carenco, S., Hu, Y., Florea, I., Ersen, O., Boissière, C., Mézailles, N., & Sanchez, C. (2012). *Chemistry of Materials*, 24(21), 4134-4145. *materials*, 26(3), 371-390.

## P39 - ATOMIC SCATTERING OF H AND N ON W(100): INSIGHTS INTO THE TRAPPING MECHANISMS

IBARGÜEN-BECERRA César,<sup>A</sup> CRESPOS Cedric,<sup>A</sup> LARREGARAY Pascal<sup>A,B</sup>

A) Université Bordeaux, THEO-ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France

B) CNRS, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France

Contact: cesar.ibarguen-becerra@u-bordeaux.fr

The atomic scattering of H and N on W(100) is studied by means of Quasi-Classical Trajectories simulations (QCT). Two different density functional theory-based potential have been used. We explored a large range of initial collision energy between 10-1000 meV. Normal and off normal initial angle of incidence are considered. QCT simulations have been carried out under the Born-Oppenheimer Static Surface (BOSS). The dissipation energy effect into the surface via phonons or electron hole (e-h) pairs has been taken into account by using the Generalized Langiven Oscillator (GLO) and the Local Density Friction Approximation model, respectively. Preferred sites for adsorption and absorption are identified. Mean energy released to the surface is also analyzed. The We propose several scenarios for trapping mechanism. Our results suggest that for N atomic scattering the trapping is governed by dissipation via phonons mainly, while electron-hole (e-h) pair excitation rules the H scattering.

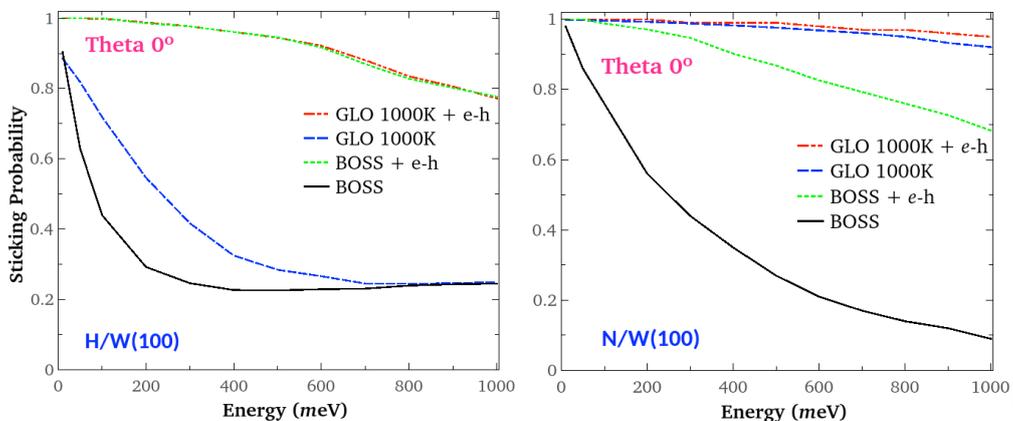


Figure 1. Sticking probability as a function of collision energy under a normal incidence. Results

for H/W(100) to the left and for N/W(100) are shown.

**MOTS-CLEFS:** Scattering, dissipation, e-h pairs excitation, surface, adsorption, absorption

## P40 - CARACTERISATION ELF ET QTAIM DES LIAISONS Ag-Ag ET Ag-N DANS DES AGREGATS Ag<sub>n</sub>(ETHYLAMINE)

BULTEAU Yann,<sup>A</sup> LACAZE-DUFAURE Corinne,<sup>A</sup> TARRAT Nathalie,<sup>B</sup> FAU Pierre,<sup>C</sup>  
FAJERWERG Katia,<sup>C</sup> KAHN Myrtil,<sup>C</sup> LEPETIT Christine<sup>C</sup>

A) Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux,  
CNRS UMR 5085, Toulouse;

B) Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011, Toulouse;

C) Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR 8241, Toulouse.

Contact: [christine.lepetit@lcc-toulouse.fr](mailto:christine.lepetit@lcc-toulouse.fr)

Le ligand stabilisant utilisé dans la synthèse de nanoparticules par voie organométallique joue un rôle déterminant dans le contrôle de leur taille et de leur morphologie.<sup>1</sup> Afin de concevoir des nanoparticules optimisées ciblant diverses applications, il est nécessaire de connaître la nature des liaisons existant entre la nanoparticule et la couche protectrice externe de ligands ainsi que les conséquences de la présence de ces ligands de surface sur la topologie des liaisons métal-métal. Dans ce cadre, nous nous intéressons à des nanoparticules d'argent stabilisées par des ligands éthylamine (EA).

Plusieurs systèmes modèles peuvent être envisagés en fonction de la taille des nanoparticules d'argent. En première approche, une série d'agrégats d'argent Ag<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 7) a été étudiée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (fonctionnelle optB86b-vdW). En accord avec la bibliographie,<sup>2</sup> la morphologie la plus stable des agrégats nus varie avec leur taille, le passage d'une morphologie plane (2D) à une morphologie à 3 dimensions (3D) étant observée pour n = 7. L'énergie d'adsorption d'une molécule d'éthylamine varie selon la taille du système Ag<sub>n</sub>-EA. L'adsorption de l'éthylamine stabilise la morphologie 3D de l'agrégat d'argent qui devient la plus stable dès n = 5.

Pour les conformations les plus stables de chaque système Ag<sub>n</sub>-EA, les liaisons Ag-Ag et Ag-N ont été finement caractérisées à l'aide des méthodes d'analyses topologiques<sup>3</sup> QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) et ELF (Electron Localization Function) (Figure 1). L'influence du nombre de ligands éthylamine sur la force et la nature des liaisons Ag-Ag a été étudiée et sera discutée pour l'ensemble des agrégats de la série.

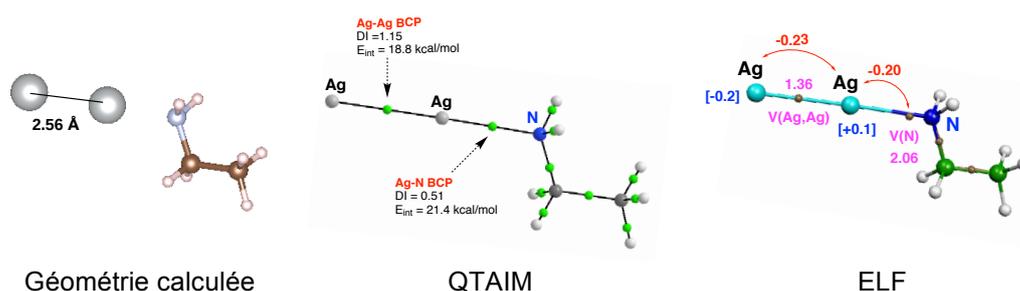


Figure 1. (à gauche) Structure de l'agrégat Ag<sub>2</sub>-EA calculée avec VASP au niveau optB86b-vdW.

Graphe moléculaire QTAIM (au centre) et carte des attracteurs ELF (à droite) présentant les descripteurs caractéristiques des liaisons Ag-Ag et Ag-N calculés au niveau PBE-D3/def2TZVP.

**MOTS-CLEFS:** Agrégats d'argent. Ethylamine. Liaisons Ag-Ag et Ag-N. Analyses topologiques QTAIM et ELF.

<sup>1</sup> J. Cure, Y. Coppel, T. Dammak, P. F. Fazzini, A. Mlayah, B. Chaudret, P. Fau *Langmuir* 31 (2015) 1362-1367.

<sup>2</sup> M. L. McKee, A. Samokhvalov *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 5018-5028.

<sup>3</sup> C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerwerg, M. L. Kahn, B. Silvi *Coord. Chem. Rev.* 345 (2017) 150-181.

## P41 - COORDINATION CHEMISTRY OF Zn<sup>2+</sup> WITH SAL(PH)EN LIGANDS: TETRAHEDRAL COORDINATION OR PENTA-COORDINATION? A DFT ANALYSIS

Walid LAMINE,<sup>A,B</sup> Salima BOUGHDIRI,<sup>A</sup> Lorraine CHRIST,<sup>C</sup> Christophe MORELL,<sup>B</sup>  
Henry CHERMETTE<sup>B</sup>

A) *Unité de recherche physico-chimie des Matériaux à l'état condensé, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie.*

B) *Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 5 rue de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France.*

C) *Institut de Recherches sur la Catalyse et Environnement de Lyon, UMR5256 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France.*

Contact: [henry.chermette@univ-lyon1.fr](mailto:henry.chermette@univ-lyon1.fr)

The Lewis acidic character within a series of Zn-Sal(ph)en complexes is reviewed and revisited. Besides traditional analyses found in the literature, conceptual density functional theory descriptors are used to assess this acidic character. Using these tools, we highlight how the nature of the bridging diamine linker in the Schiff base ligand controls this feature mainly responsible of the coordination geometry of these complexes. This Lewis acidic behavior is addressed first by application of the usual dual descriptor to a prototypical complex, namely ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. However, the usual dual descriptor exhibits significant weaknesses to retrieve the electrophile part on the metal cation of sal(ph)en complexes. The inclusion of the densities of the electronic excited states by the so-called state specific dual descriptor allows us to recover successfully the appropriate reactivity of these chosen complexes with different diamine bridges in flexible to semi-rigid then to rigid ranges.

## P42 - MODÉLISATION QUANTIQUE RAPIDE DE NANOCUSTERS MÉTALLIQUES

FIHEY Arnaud;<sup>A</sup> CHANTRENNE Isaac<sup>A</sup>

A) Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes I, 263 av. Du Général Leclerc, 35042 Cedex Rennes, France;

Contact: [arnaud.fihey@univ-rennes1.fr](mailto:arnaud.fihey@univ-rennes1.fr)

Les nanoclusters de métaux nobles (notamment d'or, Figure 1) sont des structures originales, à mi chemin entre le monde moléculaire et celui des matériaux. Leur géométrie souvent hautement symétrique, qui diffère grandement de l'arrangement cristallin de leur métal constitutif, leur octroie des propriétés moléculaires dont la plus marquante est peut-être l'existence d'un gap HOMO-LUMO important caractéristique de leur structure électronique discrète, et l'utilisation de ces « nanopropriétés » : (catalyse, luminescence, propriétés redox, transfert d'électron et d'énergie) est aujourd'hui en plein essor.<sup>1</sup>

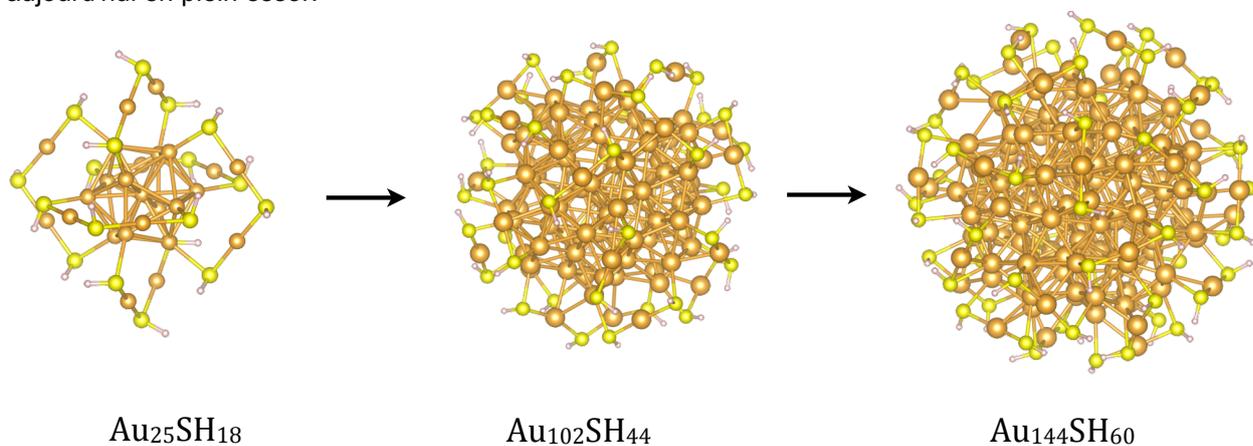


Figure 1. Nanoclusters d'or  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  de taille croissante

Les propriétés originales de ces nanoclusters ont été ces dernières années de plus en plus étudiées d'un point de vue théorique,<sup>2</sup> même si ces arrangements de métaux nobles peuvent atteindre rapidement des tailles conséquentes et contenir un nombre très important d'électrons (par exemple dans les structures  $\text{Au}_{144}\text{SR}_{60}$ ) limitant l'utilisation des méthodes quantiques usuelles. Dans ce cadre nous testerons la validité de méthodes de modélisation paramétrées plus rapides, typiquement de type DFT « Tight-Binding » (DFTB)<sup>3,4</sup> qui permettra la relaxation de la géométrie et la détermination rapide des propriétés électroniques à l'état fondamental et excité, pour des temps de calculs drastiquement réduits.

**MOTS-CLEFS:** Nanocluster, DFT, Tight-Binding, recherche structurale, plasmon.

<sup>1</sup> R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, and Y. Chen, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 10346-10413

<sup>2</sup> R. D. Senanayake, A. V. Akimov, and C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 10653-10662

<sup>3</sup> M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7260

<sup>4</sup> A. Fihey, C. Hettich, J. Touzeau, F. Maurel, A. Perrier, C. Köhler, B. Aradi, and T. Frauenheim, *J. Comp. Chem.*, 36 (2015) 2075.

## P43 - COST FUNCTION NETWORKS WITH VARIABLE NEIGHBORHOOD SEARCH TO SOLVE LARGE COMPUTATIONAL PROTEIN DESIGN PROBLEMS

Antoine Charpentier,<sup>A</sup> Sophie Barbe,<sup>A</sup> Juan Cortes,<sup>B</sup> David Mignon,<sup>C</sup> Thomas Schiex,<sup>D</sup> Thomas Simonson,<sup>C</sup> **David Allouche<sup>D</sup>**

A) INRA-INSA 792, CNRS-INSA 5504, LISBP, Toulouse, France; B) LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France; C) Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France; D) MIAT, Université de Toulouse, INRA, Castanet-Tolosan, France

Contact: [david.allouche@inra.fr](mailto:david.allouche@inra.fr)

Variable Neighborhood Search (VNS) is a well-known minimization method of operations research<sup>1</sup>. It has been recently transposed in the context of Cost Function Network and constraint programming<sup>2</sup>(CFN). In this work, we propose a new VNS heuristic based on neighborhood growing slow down and a mutation-selection based on amino acid proximity.

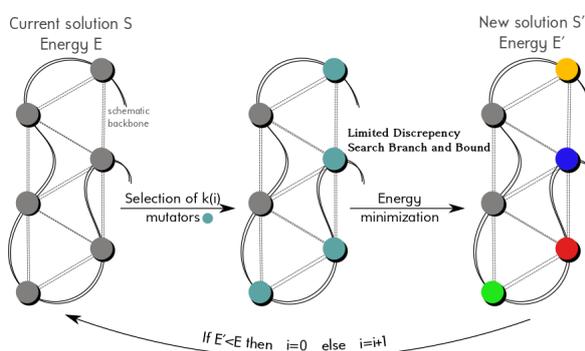


Figure 1. VNS algorithm

The CPD goal is to explore combinatorial space, in order to find the rotamers and amino acid sequence associated with the global energy minimum configuration (GMEC). It is an energy minimization problem, where the total energy is reformulated as one and two bodies energetic terms across a discrete set of geometries (rotamers) of putatively mutated amino acids. CPD has recently been reformulated as a CFN problem<sup>3</sup>. With Amber and a CASA implicit solvent model, dedicated branch and bound search method solve, with optimality proof, full design of small proteins with less than 20 mutations<sup>4</sup> (the remaining amino acid being kept flexible). For larger systems, the resolution is harder. VNS performances have been measured on 9 proteins - between 56 to 109 AA - from the SH2, SH3, PDZ family with a mutation number growing respectively from 20, 30 to full design showing that the method is more robust than Steepest Descent Heuristic, Monte Carlo, and replicate exchange Monte Carlo used in a recent paper<sup>4</sup>. Our algorithm provides, in most of the case, solutions with equal or significantly lower best energy providing unexplored sequences between 1.3 and 11.2 kcal.mol lower than those explored by sophisticated stochastic methods such as REMC. The energetic gap decreases with the mutation rate, on smaller design with 20 to 30 mutations, the gap reaches an average energy difference of 0.5 kcal.mol. VNS is implemented in the toulbar2<sup>5</sup> solver. The resulting search method could become very helpful, in the context of large design and/or complex CPD modeling.

**MOTS-CLEFS:** Energy minimization, branch and bound, computational protein design.

<sup>1</sup> Mladenov& Hansen Variable Neighborhood Search , computer Operational Research 24: 1097-1100 1997

<sup>2</sup> Loudni et Boizunault, VNS /LDS + CP , Proceeding IJCAI conference 2003

<sup>3</sup> Allouche et al. Principles and Practice of Constraint Programming. 2012; pp 840–849.

<sup>4</sup> Mignon, D.; Simonson, T. Journal of computational chemistry 2016, 37, 1781–93.

<sup>5</sup> <http://github.com/toulbar2/>

## P44 - EXPLORATION DE LA <sup>3</sup>PES DE [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> : UN NOUVEAU <sup>3</sup>MC PHOTOREACTIF

**SOUPART Adrien**<sup>A</sup>; **ALARY Fabienne**<sup>A</sup>; **HEULLY Jean-Louis**<sup>A</sup>; **ELLIOTT Paul I. P.**<sup>B,C</sup>;  
**DIXON Isabelle**<sup>A</sup>

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR 5626 CNRS-Université de Toulouse, France;

B) Department of Chemistry, University of Huddersfield, U.K.; C) Centre for Functional Materials,  
University of Huddersfield, U.K.

Contact: [adrien.soupart@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:adrien.soupart@irsamc.ups-tlse.fr)

Depuis plusieurs décennies, le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> a intensément été étudié pour ses remarquables propriétés photophysiques et photochimiques<sup>1</sup>. Ces propriétés sont dues à l'existence de deux types d'états excités sur la <sup>3</sup>PES : un état <sup>3</sup>MLCT, pouvant désactiver de manière radiative ou non radiative à température ambiante, et un état <sup>3</sup>MC pouvant piéger la luminescence par croisement direct avec l'état fondamental ou via photoréactivité. Mais l'état <sup>3</sup>MC qui était connu jusqu'ici<sup>2</sup>, que l'on appellera désormais <sup>3</sup>MC<sub>trans</sub>, ne semble pas pouvoir être responsable des propriétés photochimiques de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. En effet, de par sa structure où deux demi-ligands différents sont repoussés, il ne semble pas être capable de perdre un ligand bipyridine. En revanche, un nouveau type d'état <sup>3</sup>MC a été identifié récemment où les deux liaisons Ru-N d'un même ligand bpy sont allongées<sup>3</sup>. Ce nouvel état <sup>3</sup>MC (<sup>3</sup>MC<sub>cis</sub>) a été optimisé par DFT dans [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> avec une énergie moins de 2 kcal/mol supérieure à celle de <sup>3</sup>MC<sub>trans</sub>. Les calculs de chemin d'énergie minimum par la méthode Nudged Elastic Band ont montré des barrières d'énergie similaires pour peupler le <sup>3</sup>MC<sub>trans</sub> et le <sup>3</sup>MC<sub>cis</sub> à partir de l'état <sup>3</sup>MLCT et une barrière pour la conversion entre MC de seulement 2 kcal/mol<sup>4</sup>. Ce nouvel <sup>3</sup>MC<sub>cis</sub> semble donc être aisément accessible et sa structure le rend particulièrement pertinent pour des réactions de perte de ligand photo-induites.<sup>5</sup>

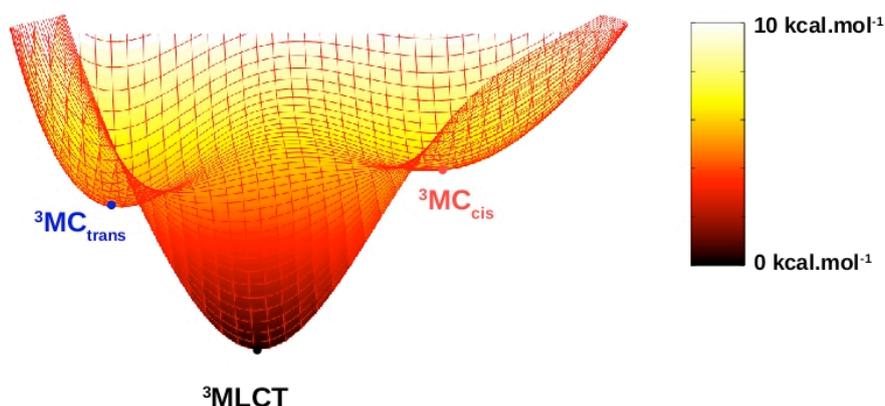


Figure 1. Représentation schématique de la <sup>3</sup>PES de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

**MOTS-CLEFS:** [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, photoréactivité, <sup>3</sup>MC

<sup>1</sup> Caspar, J.V.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5583.

<sup>2</sup> Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3154.

<sup>3</sup> Dixon, I.M.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Elliott, P.I.P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27765

<sup>4</sup> Soupart, A.; Dixon, I.M.; Alary, F.; Heully, J.-L. *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) 37.

<sup>5</sup> Soupart, A.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Elliott, P.I.P.; Dixon, I.M. *Inorg. Chem.* 57 (2018) 3192.

## P45 - CONFRONTER LES METHODES POUR ANALYSER LA LIAISON CHIMIQUE : CAS DES LIAISONS CARBONE-BORE

GRENIER Aurélien;<sup>A</sup> LEE Sung-Ho;<sup>A</sup> GUPTA Radhika;<sup>A</sup> HASRACK Golshid;<sup>A</sup>  
REZABAL Elixabete;<sup>A</sup> FRISON Gilles<sup>A</sup>

A) *Laboratoire de Chimie Moléculaire, CNRS, Ecole polytechnique, 91128 Palaiseau, France.*

Contact: [gilles.frison@polytechnique.edu](mailto:gilles.frison@polytechnique.edu)

La description de la structure électronique des molécules, et en particulier de la nature des liaisons chimiques, est une préoccupation majeure des chimistes. Il est classiquement admis que les molécules organiques contiennent des liaisons covalentes, c'est-à-dire des liaisons chimiques dans lesquelles un électron est apporté par chaque atome partenaire pour former le doublet de liaison. Parallèlement, dans les complexes organométalliques, nombre de liaisons métal-ligand sont décrites comme datives, c'est-à-dire que le doublet d'électron est apporté par le ligand. Depuis quelques années, le concept de liaisons datives a été étendu aux éléments du groupe principal, entraînant des descriptions originales de molécules et de nombreux débats dans la littérature.<sup>1,2</sup>

Dans ce contexte, nous avons débuté une étude systématique des liaisons carbone-bore, de nombreuses structures très originales contenant un atome de bore central ayant été proposées récemment.<sup>3</sup> Cette étude théorique s'est appuyée sur de nombreux indicateurs calculés par des méthodes de la chimie quantique (longueur de liaison, énergies de liaison, indices topologiques,...) avec pour cible à la fois les liaisons  $\sigma$  et les liaisons  $\pi$ .

Pour les premières, l'enjeu était de déterminer les indices moléculaires permettant d'identifier la voie préférentielle de dissociation, homolytique ou hétérolytique, d'une liaison simple carbone-bore. L'influence de la fonctionnelle DFT utilisée pour quantifier ces indices a également été évaluée. Dans le cas des liaisons  $\pi$ , de nombreuses approches théoriques permettent de quantifier le caractère de double liaison, comme par exemple l'énergie de rotation de la double liaison ou, dans le cas d'une liaison  $\pi$  dative, la force de la donation  $\pi$ .<sup>4</sup> La correspondance entre ces différentes approches a été analysée dans le cas des molécules carbènes *N*-hétérocycliques (NHC)-borénium et sera discutée dans cette présentation.

---

**MOTS-CLEFS:** Structure électronique ; analyse des liaisons ; méthodes topologiques ; décomposition de l'énergie de liaison ; carbènes *N*-hétérocycliques

---

<sup>1</sup> D. Himmel, I. Krossing and A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 370–374.

<sup>2</sup> G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6040–6046.

<sup>3</sup> M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 10282–102926.

<sup>4</sup> E. Rezabal and G. Frison, *J. Comput. Chem.* 36 (2015) 564-572.

## P46 - ÉLUCIDATION DE L'HYDROLYSE DU GTP DANS LE SITE ACTIF DE RAS

TICHAUER Ruth,<sup>A</sup> HEMERYCK Anne,<sup>A</sup> BRUT Marie<sup>A</sup>

A) LAAS, CNRS, 7 avenue du Colonel Roche, Toulouse, France

Contact: [rtichau@laas.fr](mailto:rtichau@laas.fr)

Les protéines de la famille Ras ont été identifiées comme jouant un rôle majeur dans la régulation de la prolifération cellulaire<sup>1</sup> par la catalyse de la réaction d'hydrolyse du GTP, réaction au sein de Ras qui mène à arrêt de la transmission de signaux de croissance cellulaire. Des mutations spécifiques de ces protéines, entraînent une chute du taux d'hydrolyse, engendrant ainsi une prolifération cellulaire anormale, caractéristique des tumeurs cancéreuses<sup>2</sup>. La détermination des mécanismes catalytiques siégeant au coeur de Ras apparaît donc comme un enjeu majeur pour le rétablissement de sa fonction et la proposition de nouvelles thérapies. Par des calculs de dynamique moléculaire QM/MM, nous avons procédé, dans un premier temps, à la détermination de la distribution de d'eau dans le site actif de NRas afin de comprendre comment sont positionnés les réactifs de l'hydrolyse au sein de cette protéine. Puis, dans un deuxième temps, en utilisant la méthode "Steered Molecular Dynamics" avec également un potentiel hybride QM/MM, nous avons évalué différents chemins réactionnels de l'hydrolyse du GTP catalysée par Ras

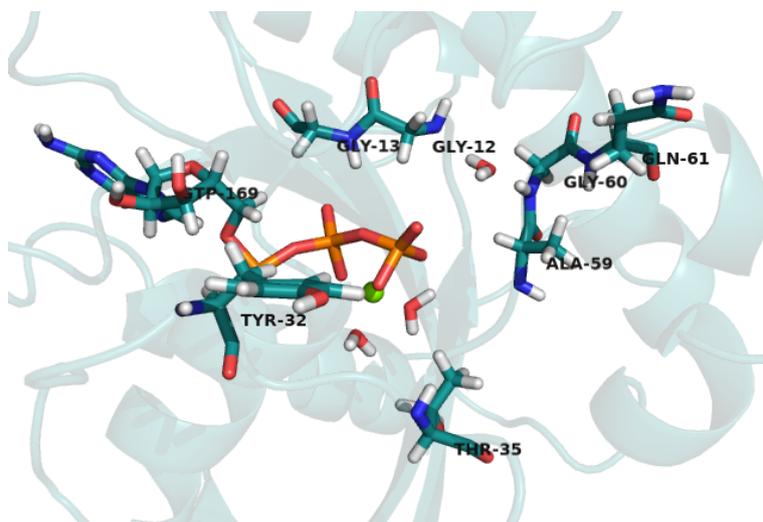


Figure 1. Site actif de NRas

**MOTS-CLEFS:** Ras, GTP, QM/MM, Catalyse, Dynamique Moléculaire

<sup>1</sup> HR. Bourne, DA. Sanders, F. McCormick, *Nature* 349, (1991) 117-127.

<sup>2</sup> A. Wittnghofer, H. Waldmann, *Angewandte Chemie International Edition* 39, (2000) 4192-4214.

## P51 - IN SILICO DRUG DESIGN : DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX INHIBITEURS SELECTIFS DE LA COX-2

**NEGHRA Abdelhak,<sup>A</sup> AITKAKI Samira,<sup>A</sup> LAYACHI Fayçal,<sup>A</sup> KRAIM Khairedine,<sup>B</sup> FERKOUS Fouad<sup>B</sup>**

*A) Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Médecine, Route de Zaafrania BP205, Annaba, Algérie; B) Laboratory of Organic Chemistry Applied University Badji Mokhtar-Annaba Faculty of Sciences Department of Chemistry BP.12 – Annaba, Algérie.*

Contact: [negradz@yahoo.fr](mailto:negradz@yahoo.fr)

Pour découvrir de nouvelles molécules à la fois efficaces et présentant moins d'effets secondaires, des méthodes in silico ont été utilisées dans le but de trouver de nouvelles structures originales à visée anti-inflammatoire.

L'objectif de ce travail est la recherche de nouveaux inhibiteurs sélectifs de la COX-2 en utilisant la technique du docking moléculaire, des modèles pharmacophoriques ont été élaborés à partir d'inhibiteurs connus dans le but de révéler les points pharmacophoriques importants et nécessaires à l'activité et à la sélectivité vis-à-vis de COX-2.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au mode de liaison des inhibiteurs connus de COX-2 dans le site actif de la protéine pour identifier les interactions importantes pouvant expliquer l'inhibition de l'activité de COX-2 en utilisant deux programmes de docking ; Autodock vina et Molgro Virtual Docker. Pour cela, nous avons utilisé une structure de la COX-2 co-cristallisée avec le Célécoxib (ligand de référence). Cette structure est disponible dans la PDB (Protein Data Bank).

En utilisant le logiciel de visualisation discovery studio visualizer, nous avons identifié manuellement les acides aminés de la COX-2 impliqués dans des liaisons hydrogène avec les inhibiteurs ; il s'agit de la Tyr371, Ala185, Ser339, Leu338 et Phe504.

Par la suite, un travail de pharmacomodulation autour de ces dérivés a été réalisé avec un large éventail de substituants (ex : alkyl, halogènes, noyau aromatiques, noyaux aromatiques hétérocycliques...) dans plusieurs positions, en utilisant des outils in silico dans le but de prédire l'affinité et identifier les différents types d'interactions (notamment les liaisons hydrogène) pouvant s'établir entre la molécule et les résidus du site actif. L'objectif étant de vérifier si la poche spécifique de la COX-2 est occupée pour ainsi prédire la sélectivité de ces nouveaux composés.

L'application de la règle de Lipinski nous renseigne de manière positive sur les propriétés physico-chimiques de ces nouvelles molécules.

En conclusion, de nouveaux inhibiteurs sélectifs de la COX-2 ont été conçus en se basant sur des méthodes in silico, leur validation en tant que nouveaux composés anti-inflammatoire reste, cependant, tributaire de tests complémentaires in vitro et in vivo.

---

**MOTS-CLEFS:** in silico, docking moléculaire, pharmacomodulation, anti-inflammatoire.

# P52 - MISE EN ÉVIDENCE DE DISCONTINUITÉ DANS LES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE INDUITES PAR LES MÉTHODES GW

VERIL Mickaël,<sup>A</sup> BERGER Arjan,<sup>A</sup> LOOS Pierre-François<sup>A</sup>

A) Laboratoire de chimie et physique quantique, IRSAMC, Route de Narbonne 31330, Toulouse, France.

Contact: [mika.veril@wanadoo.fr](mailto:mika.veril@wanadoo.fr)

Cette étude porte sur les méthodes basées sur la fonction de Green, et en particulier l'approximation GW. Dans ce poster, nous démontrons l'existence de discontinuités (non physiques) dans les surfaces d'énergie potentielle générées par ces méthodes. Il est donc essentiel de comprendre leurs origines, pour ensuite tenter d'apporter un correctif afin de les éliminer.<sup>1</sup> Ces discontinuités sont mises en évidence sur des molécules diatomiques simples, comme H<sub>2</sub>, HeH<sup>+</sup> ou encore LiF au niveau perturbatif GW (G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>) et auto-cohérent evGW.<sup>2</sup> L'ensemble des calculs ont été effectués à l'aide de programmes localement développés. Une réflexion est aussi menée pour tenter de trouver une solution aux problèmes de discontinuités. En particulier, nous proposons une méthode simple afin de les atténuer. Nous avons pu constater que plus l'orbitale est haute en énergie plus les discontinuités apparaissent à des distances interatomiques courtes. Nous avons aussi constaté que ces discontinuités étaient souvent plus marquées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), due à la forte sous-estimation de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO par ce type de méthode.<sup>3</sup>

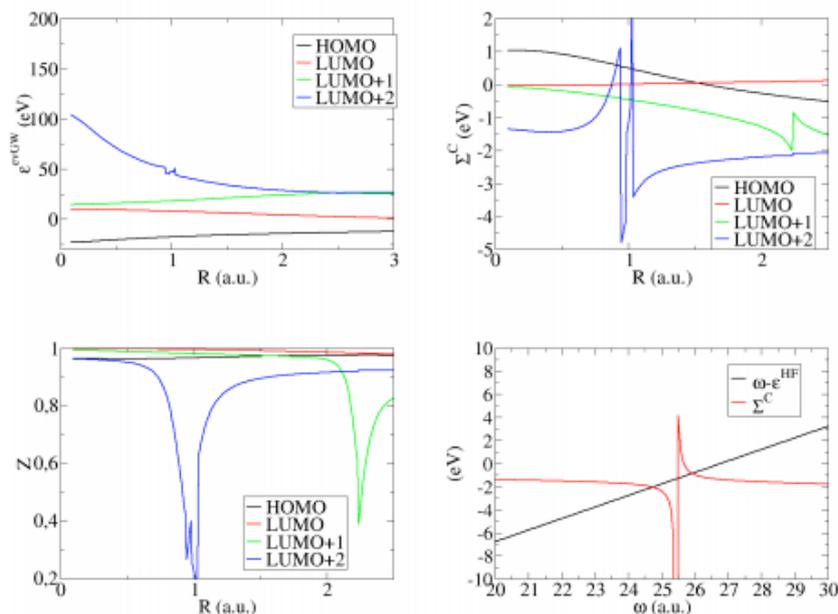


Figure 1. H<sub>2</sub> HF@evGW/6-31G

**MOTS-CLEFS:** Méthode des fonctions de Green, approximation GW.

<sup>1</sup> P. F. Loos, P. Romaniello and J. A. Berger, *J. Chem. Theory Comput.* 14 (2018) 5665--5687.

<sup>2</sup> F. Bruneval, T. Rangel and S. M. Hamed, *Comput. Phys. Commun.* 208 (2016) 149.

<sup>3</sup> M. J. Van Setten, F. Caruso and S. Sharifzadeh, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 5665--5687.

## P53 - CALCULS DE STRUCTURES ELECTRONIQUES EN ELECTROCHIMIE Pt ET MATERIAUX CARBONES

POIDEVIN Corentin,<sup>A</sup> AUER Alexander A.<sup>A</sup>

A) *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 45470 Mülheim an der Ruhr, Allemagne*

Contact : [corentin.poidevin@kofo.mpg.de](mailto:corentin.poidevin@kofo.mpg.de)

A partir d'une étude HR TEM sur la taille, la forme et la structure à l'interface de nanoparticules de platine et d'un support carboné, catalyseur de pile à combustible, des modèles accessibles aux méthodes de chimie quantique (DFT) sont construits dans le but de rationaliser les caractéristiques observées. Ainsi, des modèles de plan de base et de plan prismatiques sont considérés pour le support carboné (noir de carbone), interagissant avec des nanoparticules de Pt allant jusqu'à une taille d'un nm. Une attention particulière est accordée à la structure électronique du support carboné, à savoir le caractère radicalaire des bords « zig-zag » du graphène. Les résultats montrent que l'interaction la plus forte est lorsque la nanoparticule se trouve au niveau d'un bord zig-zag d'un plan de base en raison de la combinaison d'interactions dispersives avec le plan du support et d'interactions covalentes avec des atomes de carbone du bord. Dans ce cas-là, une distorsion de la nanoparticule de Pt et du support carboné est observée, ce qui correspond aux observations faites dans l'étude HR TEM. De plus, les analyses du transfert de charge dues à l'interaction et l'influence du potentiel sur les états de charge et la structure sont faites sur nos systèmes modèles. Dans tous les cas, un transfert de charge est observé du support carboné vers la nanoparticule de Pt. Finalement, nous montrons qu'un changement du potentiel peut non seulement modifier l'état de charge du système mais peut aussi affecter la nature de l'interaction entre les nanoparticules de Pt et les supports carbonés.

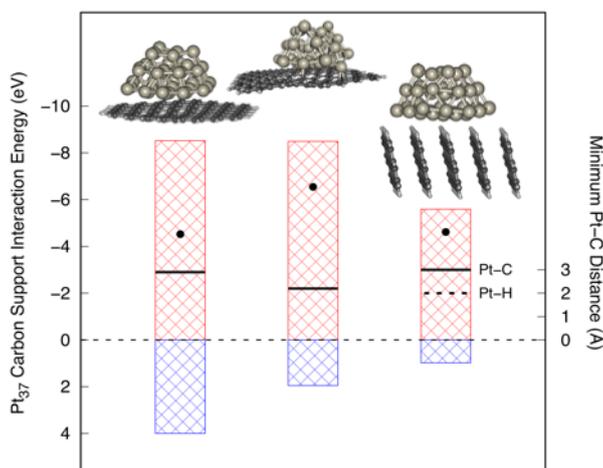


Figure 1. Energie d'interaction entre Pt<sub>37</sub> et différents supports carbonés (points noirs) et leurs décompositions en terme contribution dispersive et covalente. Et distance minimale entre atomes de platine et/ou de carbone et d'hydrogène.

## P54 - REACTIVITE DES ALLIAGES METALLIQUES A HAUTE DILUTION : DES CALCULS DFT AUX SIMULATIONS MONTE CARLO CINETIQUE

**REOCREUX Romain,<sup>A</sup> UHLMAN Matthew;<sup>B</sup> SYKES Charles;<sup>B</sup> STAMATAKIS Michail<sup>A</sup>**

A) *Thomas Young Center and Department of Chemical Engineering, University College London, Roberts Building, Torrington Place, London WC1E 7JE, UK* B) *Department of Chemistry, Tufts University, 62 Talbot Avenue, Medford, Massachusetts 02155, USA*

Contact: [r.reocreux@ucl.ac.uk](mailto:r.reocreux@ucl.ac.uk)

Depuis peu, les alliages métalliques à haute dilution (AMHD) peuvent être synthétisés et caractérisés à la fois dans des conditions catalytiques et en science des surfaces. Ces matériaux présentent une réactivité singulière qui ouvre de nouvelles perspectives en terme de design de nouveaux catalyseurs. Doper des métaux nobles (Cu, Ag, Au) avec des métaux de transitions permet en effet de combiner de la résistance naturelle du métal hôte au cokage avec l'activation de liaison au niveau du dopant. Dans certains cas, les AMHD présentent même une réactivité supérieure aux métaux de transitions purs correspondant.

Pour rationaliser cette singularité, nous avons mené une étude DFT (optB88, VASP) sur une série de AMHD (Rh, Ni, Pd, Pt dans Cu, Ag, Au). En particulier, le choix du métal hôte influe grandement la charge atomique développée sur le dopant (de +0.32e à -0.61e). La comparaison de ces charges aux différences d'électronégativité et à des actes élémentaires courant sur catalyseurs métalliques permet de mieux appréhender le design de ces nouveaux catalyseurs.

En étroite collaboration avec des expérimentateurs de science des surfaces (Sykes'group at Tuft University), nous nous sommes en particulier intéresser au couplage C-C de l'iodométhane sur surface de Au(111) dopée au Pd. Ce système produit de façon sélective de l'éthane à basse température (230 K) en conditions ultra-vides contrairement à l'or pur. Les barrières de l'activation C-I et du couplage C-C sont en effet abaissées de façon significative sur l'AMHD (-20 kJ/mol et -40 kJ/mol respectivement). Les simulations KMC permettent d'appuyer la comparaison entre les calculs atomiques DFT et les observations expérimentales macroscopiques ( Désorption Programmée en Température).

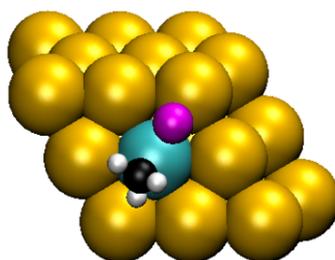


Figure 1. État de transition de la rupture C-I de l'iodométhane sur Pd/Au(111)

---

**MOTS-CLEFS:** single atom alloys, DFT, KMC

## P55 - ADSORPTION DE CO<sub>2</sub> SUIVIE PAR FTIR *IN-SITU* : L'ATTRIBUTION EMPIRIQUE REVISITÉE GRÂCE À LA MODÉLISATION DFT

SCAFURI Nicola,<sup>A</sup> IACHELLA Mathilde,<sup>A</sup> BLEU Yannick,<sup>A</sup> PETITJEAN Hugo<sup>A</sup>

A) Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM, Montpellier, France

Contact: mathilde.iachella@enscm.fr

L'adsorption de CO<sub>2</sub> suivie par FTIR *in situ* est couramment utilisée pour caractériser et quantifier les sites basiques de surface. Sur les oxydes métalliques, l'analyse des spectres entre 1100 et 1800 cm<sup>-1</sup> vise à identifier des espèces hydrogénocarbonates et carbonates formées par adsorption de CO<sub>2</sub>, respectivement, sur les hydroxydes basiques et les ions oxydes de surface, pour en déduire la distribution des différents sites. L'identification des espèces est souvent compliquée par l'hétérogénéité des sites de surface, qui conduit à des spectres comprenant beaucoup de bandes à analyser. De façon surprenante, l'attribution utilisée expérimentalement est empirique et a rarement<sup>1</sup> été démontrée spécifiquement pour les surfaces. Elle a été développée par analogie entre les carbonates de surface et des complexes moléculaires de carbonates métalliques, qui, eux, ont fait l'objet d'une attribution structure-fréquence rigoureuse.<sup>2</sup> Cette dernière a été transposée aux surfaces en contrôlant uniquement la compatibilité des modes de coordination proposés avec la stabilité des espèces en thermodesorption.<sup>3</sup>

Ce travail a pour objectif d'évaluer et d'affiner l'attribution usuelle des spectres vibrationnels de CO<sub>2</sub> adsorbé sur la zirconite monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>), grâce à une étude DFT sur surfaces modèles. Nous proposons de décrire la structure, la stabilité et les fréquences vibrationnelles des espèces adsorbées sur un oxyde amphotère, m-ZrO<sub>2</sub>. Ce catalyseur présente une grande variété de sites acido-basiques de surface, décrits comme des paires acide-base de Lewis de force modérée.<sup>4</sup> Elle apparaît comme un bon modèle pour asseoir une attribution de CO<sub>2</sub> adsorbé car elle permet d'échantillonner un grand nombre d'espèces de coordinence variée. En outre, m-ZrO<sub>2</sub> a récemment fait l'objet d'une étude expérimentale avancée par A. Travert,<sup>5</sup> associant mesures de fréquences IR et d'enthalpies d'adsorption et fournissant des données de référence à comparer aux valeurs calculées.

Nous avons modélisé l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur tous les sites basiques disponibles à la surface des 4 plans stables de m-ZrO<sub>2</sub>, (-111), (111), (011) et (001), en utilisant le code VASP (fonctionnelle PBE, avec et sans dispersion). Les énergies d'adsorption calculées couvrent l'ensemble de la gamme mesurée expérimentalement. Ces calculs nous ont permis d'identifier trois modes d'adsorption limites (Figure 1), sensiblement différents de ceux proposés précédemment. Grâce aux fréquences calculées dans l'approximation harmonique, nous discuterons l'attribution empirique et la façon dont on peut distinguer les carbonates adsorbés avec les techniques FTIR avancées.

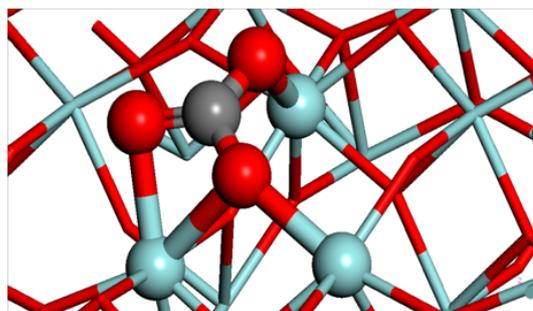


Figure 1. Structure optimisée de carbonate polycoordiné sur m-ZrO<sub>2</sub>.

**MOTS-CLEFS:** DFT, zirconite, carbonates, spectroscopie infra-rouge.

<sup>1</sup> D. Cornu, H. Guesmi, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, J. Phys. Chem. C, 116 (2012), 6645-6654.

<sup>2</sup> K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4904-4908.

<sup>3</sup> G. Busca, V. Lorenzelli, Mater. Chem. 7 (1982) 89-126.

<sup>4</sup> W. Piskorz, J. Grybos, F. Zasada, P. Zapala, S. Cristol, J.-F. Paul, Z. Sojka, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 19307-19320.

<sup>5</sup> P. Stelmachowski, S. Sirotin, P. Bazin, F. Mauge, A. Travert, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 9335-9342.

## P56 – DYNAMIQUE QUANTIQUE DES ANIONS DIHALOGENURES [XHX]<sup>-</sup>

BREUIL Gabriel;<sup>A</sup> MARQUARDT Roberto<sup>A</sup>

A) LCQ, Institut de Chimie – UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg

Une représentation analytique de la surface de potentiel de l'anion FHF<sup>-</sup> a été étudiée récemment.<sup>1</sup> Cette représentation est globale, en même temps elle permet l'obtention de termes spectroscopiques vibrationnels ayant un écart de l'ordre du cm<sup>-1</sup> par rapport aux valeurs expérimentales.

Le présent projet va donc s'inscrire dans cette idée mais en s'intéressant cette fois-ci à l'anion ClHCl<sup>-</sup>. Afin d'obtenir une précision importante, une base cc-pVQZ-F12 sera utilisée pour effectuer des calculs couplés cluster aux excitations simple et double, et excitations triple par calcul de perturbation. Les termes vibrationnels sont ensuite calculés en coordonnées de Radau avec une représentation de variable discrète en grille (DVR).

La liaison entre le chlore et l'hydrogène dans ce système est particulière. Plus forte qu'une liaison hydrogène mais cependant plus faible que la liaison covalente contenue dans la molécule HCl; le potentiel alors pris en compte pour la caractériser sera composé d'une partie covalente à courte distance et d'une partie électrostatique pour les interactions à longue distance.

La précision des énergies de vibrations pour la molécule FHF<sup>-</sup> est sans égale, une étude en considérant la corrélation des électrons de cœur est en court. La précision des énergies pour le système ClHCl<sup>-</sup> peine légèrement dans la convergence vers les données expérimentales.

---

<sup>1</sup> Y. Cornaton and R. Marquardt, J. Phys. Chem. A, 120, 5959 – 5968 (2016)

# INDEX DES PARTICIPANTS

Adamo Carlo, IRCP, Paris	P7, P15, P31
Alary Fabienne, LCPQ, Toulouse	P44
Allouche David, MIAT, Toulouse	P43
Amzallag Emilie, ICMMO, Orsay	P4, P9
Andrae Dirk, Institut für Chemie und Biochemie, Berlin	P34
Andron Inès, ICMCB, Bordeaux / LRCS, Amiens	C10
Assfeld Xavier, LPCT, Nancy	
Balcells David, Department of Chemistry, Oslo	PI5
Barbatti Mario, ICR, Marseille	
Barbault Florent, ITODYS, Paris	I9
Bathellier Adrien, LPCNO, Toulouse	P38
Belhboub Anouar, CIRIMAT, Toulouse	I14, P5
Ben Amor Nadia, LCPQ, Toulouse	
Bessac Fabienne, LCPQ, Toulouse	
Bignon Emmanuelle, CBL, Copenhague	C17
Boggio-Pasqua Martial, LCPQ, Toulouse	P16, P33
Bolvin Hélène, LCPQ, Toulouse	
Bonvicini Andrea, COBRA, Rouen	P12
Bourassin Nicolas, LBT, Paris	P8
Braïda Benoît, LCT, Paris	PI8
Brémond Eric, ITODYS, Paris	I13
Breuil Gabriel, ICG, Montpellier	P56
Brumas Véronique, LCPQ, Toulouse	
Brut Marie, LAAS, Toulouse	P46
Bulteau Yann, CIRIMAT, Toulouse	P25, P40
Carof Antoine, PASTEUR, Paris	P17
Casier Bastien, LCPMR, Paris	C26
Cerioti Michele, COSMO, Lausanne	PI1
Chermette Henry, ISA, Lyon	P41
Chéron Nicolas, ENS, Paris	
Chilkuri Vijay Gopal, MPI, Mülheim	C22
Chizallet Céline, IFP Energies nouvelles, Solaize	PI4, P6
Clabaut Paul, ENS, Lyon	P18
Clavaguéra Carine, LCP, Paris	I1, I3
Costuas Karine, ISCR, Rennes	
Cuny Jérôme, LCPQ, Toulouse	P30
David Grégoire, ICR, Marseille	C21
Del Rosal Iker, LPCNO, Toulouse	P35, P38
Demoulin Baptiste, MPI, Mülheim	C24
Desmaele Elsa, PASTEUR, Paris	C1
Despré Victor, Theoretical Chemistry, Heidelberg	C5
Deur Killian, LCQ, Strasbourg	P10
Dinoi Chiara, LPCNO, Toulouse	
Dixon Isabelle, LCPQ, Toulouse	P44
Doublet Marie-Liesse, ICGM, Montpellier	P36
Dubosq Clément, ENSICAEN, Caen	C28, P37
Dufaure Corinne, CIRIMAT, Toulouse	P25, P40
Dumont Elise, ENS, Lyon	PI7
Eng Julien, Newcastle University, Newcastle	I8
Etienne Thibaud, ICGM, Montpellier	
Evangelisti Stefano, LCPQ, Toulouse	
Fayet Guillaume, INERIS, Verneuil-en-Halatte	I7, P7
Fernandez Garcia Guglielmo, LaMM, Firenze / ISCR, Rennes	PI10
Fihey Arnaud, ISCR, Rennes	P42

Filhol Jean-Sébastien, ICGM, Montpellier	P36
Fourré Isabelle, LCT, Paris	C13
Frison Gilles, LCM, Palaiseau	P45
Fromager Emmanuel, LCQ, Strasbourg	PI3, P2, P10, P24
Gadéa Florent-Xavier, LCPQ, Toulouse	
Galland Nicolas, CEISAM, Nantes	I10, C27
Garnier Ludovic, ICCF, Clermont-Ferrand	C2
Gattuso Hugo, Université de Liège, Liège	C15
Gerber Iann, LPCNO, Toulouse	
Ghesquière Pierre, ICMUB, Dijon	
Gillet Natacha, KIT, Karlsruhe	I4
Gonzalez-Gomez Roberto, LPCNO/LCC, Toulouse	P35
Gourlaouen Christophe, LCQ, Strasbourg	P19
Grosjean Benoît, PASTEUR, Paris	C3
Hagebaum-Reignier Denis, iSm2, Marseille	
Harvey Jeremy, KU Leuven, Leuven	PI6
Hemeryck Anne, LAAS, Toulouse	P46
Hénon Eric, ICMR, Reims	I12
Hoffmann Guillaume, COBRA, Rouen	C8
Houriez Céline, CTP, Paris	PI2
Hoyau Sophie, LCPQ, Toulouse	
Iachella Mathilde, ENSCM, Montpellier	P55
Ibargüen-Becerra Cesar, ISM, Bordeaux	P39
Jani Thaviligadu Diksha, LASIR, Lille	C18
Jolibois Franck, LPCNO, Toulouse	P3
Jund Philippe, ICGM, Montpellier	
Kellou-Taïri Safia, LPCTCI, Alger	P23
Kempfer Kévin, ICCF/Michelin, Clermont-Ferrand	C11
Kepenekian Mikaël, ISCR, Rennes	I6
Kilymis Dimitrios, CIRIMAT, Toulouse	
Labat Frédéric, IRCP, Paris	I11
Lahrar El Hassane, CIRIMAT, Toulouse	I14, P11
Larregaray Pascal, ISM, Bordeaux	C4
Laurent Adèle, CEISAM, Nantes	
Lauvergnat David, LCP, Orsay	
Le Bras Laura, IRCP, Paris	P15
Leininger Thierry, LCPQ, Toulouse	
Léonard Céline, MSME, Marne-la-Vallée	
Lepetit Christine, LCC, Toulouse	P25, P27, P40
Loos Pierre-François, LCPQ, Toulouse	P52
Luukkonen Sohvi, MS, Saclay	C7
Maldivi Pascale, SYMMES, Grenoble	PI9
Martin-Gondre Ludovic, UNITAM, Besançon	C12
Maschietto Federica, IRCP, Paris	P20, P21
Maurice Rémi, Subatech, Nantes	I10, C27
Mazouin Laurent, LCQ, Strasbourg	PI3, P24
Meghezzi Hacène, LATA2M, Tlemcen	P13
Menicacci Eleonora, INERIS/IRCP, Paris	P7
Merlet Céline, CIRIMAT, Toulouse / RS2E, Amiens	I14, P5, P11
Morgillo Carmela, IRCP, Paris	P31
Mussard Bastien, University of Colorado, Boulder	I5
Neghra Abdelhak, LCT, Annaba	P51
Norbert-Agaisse Elliott, ICGM, Montpellier	
Peccati Francesca, LCT, Paris	C9

Peperstraete Yoann, SP2M-ICMMO/Synchrotron SOLEIL, Orsay	P4
Perez Thomas, LJAD, Nice	C20
Perfetto Anna, IRCP, Paris	P22
Perrier Aurélie, IRCP, Paris	P15
Perrin Lionel, ICBMS, Lyon	C14
Pham Thi-Diep, ISCR, Rennes	P30
Pilmé Julien, LCT, Paris	I10, C19, P26
Piquemal Jean-Philip, LCT, Paris	I12
Poidevin Corentin, MPI, Mülheim	P53
Poradowski Marie-Noëlle, ICBMS, Lyon	C14
Poteau Romuald, LPCNO, Toulouse	P35, P38
Punter Alexander, iSm2, Marseille	C25
Rahali Seyfeddine, CEISAM, Nantes	P29
Rapacioli Mathias, LCPQ, Toulouse	P37
Raynaud Christophe, ICGM, Montpellier	
Reinhardt Peter, LCT, Paris	C19
Renon Nicolas, CALMIP, Toulouse	Table ronde
Réocreux Romain, University College London, London	C6, P54
Rodriguez-Fernandez Alberto, ISM, Bordeaux	C4
Sacquin-Mora Sophie, LBT, Paris	
Salahub Dennis, Univ. of Calgary, Calgary / Henan Univ. of Tech., Zhengzhou	I3
Salman Maen, LCPQ, Toulouse	
Sarkar Rudraditya, LCPQ, Toulouse	P16, P33
Sanz Garcia Juan, IRCP, Paris	P20, P21
Saubanère Matthieu, ICGM, Montpellier	
Schahl Adrien, LPCNO/IPBS, Toulouse	P3
Saue Trond, LCPQ, Toulouse	
Scemama Anthony, LCPQ, Toulouse	Table ronde
Senjean Bruno, LCQ, Strasbourg	PI3, P2
Simon Aude, LCPQ, Toulouse	P37
Soler-Parpal Jordi, LCPQ, Toulouse	P33
Soupart Adrien, LCPQ, Toulouse	P44
Steinmann Stephan, ENS, Lyon	C23, P18
Suaud Nicolas, LCPQ, Toulouse	
Tarrat Nathalie, CEMES, Toulouse	P40
Tichauer Ruth, LAAS, Toulouse	P46
Tonnelé Claire, ISM, Bordeaux	I2
Véril Mickaël, LCPQ, Toulouse	P52
Vérité Pauline, CEISAM, Nantes	P32
Zemmouche Madjid, MSME, Marne-la-Vallée	C16

# FÊTE DE LA SCIENCE

Mardi 9 octobre 2018 - "Voyage au cœur de la matière"

Dans le cadre de la Fête de la Science 2018 et de ESOF\*, et en partenariat avec le Rectorat de l'académie de Toulouse, nous avons souhaité organiser un évènement à l'attention de lycéens de la région. 400 élèves de terminale S et leurs enseignants seront accueillis à l'université Paul Sabatier pendant une demi-journée, en marge du congrès.

Cet après-midi débutera par une conférence donnée par Bruno Lepetit, physicien (LCAR), et Romuald Poteau, chimiste (LPCNO). Les fondements de la mécanique quantique au programme de terminale S seront exposés dans une perspective historique permettant d'appréhender simplement l'émergence de ces concepts abstraits. Des applications récentes dans le domaine des nanosciences seront ensuite présentées.

L'après-midi se poursuivra par la visite d'ateliers en lien avec le sujet de la conférence (physique quantique et nanochimie) à travers différents dispositifs expérimentaux. Des espaces de rencontre avec des chercheurs et des étudiants ainsi qu'un espace de discussion sur les filières de formation et les métiers scientifiques seront aussi proposés.

Cet évènement a été labellisé par le Comité régional de la Fête de la Science.

Les RCTF2018 ont obtenu le label "[ESOF 2018](#) - Toulouse, Cité européenne de la Science".

*\*Evènement européen biennuel, l'EuroScience Open Forum (ESOF) aura lieu à Toulouse, « Cité Européenne de la Science » du 9 au 14 juillet 2018. ESOF 2018 aura pour slogan « Partager la science : vers de nouveaux horizons » et s'articulera autour de cinq volets - « Science », « Science Policy », « Science to Business », « Careers », « Media & Science Communication », d'une exposition professionnelle et d'un programme destiné au grand public « Science in the city ». La santé et ses enjeux, le développement durable, les transports de demain, le monde digital, l'éthique dans la science sont quelques-uns des thèmes qui seront abordés au travers de conférences, expositions et évènements satellites.*

[www.esof.eu](http://www.esof.eu)

Au-delà des soutiens (logistiques ou financiers) qui apparaissent sur l'affiche ci-contre, nous remercions particulièrement Nadia Vujkovic; Vincent Lavanant, Pierre Ferrand, Armelle Vialar et Brigitte Quilhot-Gesseaume; Science Animation; et toutes les personnes qui se sont mobilisées pour permettre l'organisation de cet évènement.

fête de  
la Science



l'Europe  
s'engage  
en Occitanie



Occitanie  
Occitanie  
Occitanie

PROJET COFINANCÉ PAR LE FONDS EUROPÉEN DE DÉVELOPPEMENT RÉGIONAL



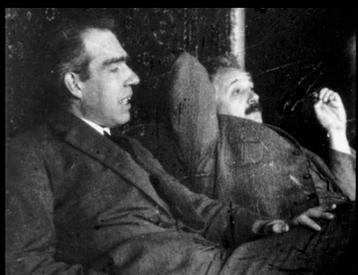
## Ateliers - conférence « Voyage au cœur de la matière »

Mardi 9 octobre 2018 de 13h30 à 17h  
Auditorium Marthe Condat  
Université Toulouse III – Paul Sabatier

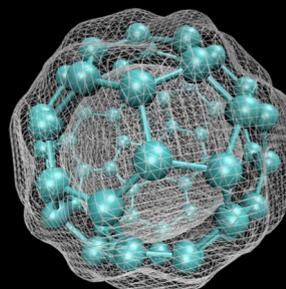
Dans le cadre de la Fête de la Science et à l'occasion des Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF2018), l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes (IRSAMC) et l'académie de Toulouse vous invitent à participer avec votre classe de terminale S à un « Voyage au cœur de la matière ».

Cet après-midi débutera par une conférence donnée par Bruno Lepetit, physicien, et Romuald Poteau, chimiste. Les fondements de la mécanique quantique au programme de terminale S seront exposés dans une perspective historique permettant d'appréhender simplement l'émergence de ces concepts abstraits. Des applications récentes dans le domaine des nanosciences seront ensuite présentées.

L'après-midi se poursuivra par la visite de stands en lien avec le sujet de la conférence (physique quantique et nanochimie) à travers différents dispositifs expérimentaux. Des espaces de rencontre avec des chercheurs et des étudiants ainsi qu'un espace de discussion sur les filières de formation et les métiers scientifiques seront aussi proposés.



Niels Bohr et Albert Einstein discutant de mécanique quantique (1927)



Représentation théorique d'un nano-objet  
© Itamblyn

Bruno Lepetit est un ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure, agrégé en sciences physiques et docteur en physique moléculaire. Chargé de recherche au CNRS au sein du laboratoire Collisions-Agrégats-Réactivité (LCAR), il travaille sur la modélisation de phénomènes quantiques en phase gazeuse ou aux interfaces.

Romuald Poteau est professeur de chimie physique et théorique à l'université Toulouse III - Paul Sabatier. Il mène ses recherches au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) sur la modélisation des propriétés de nanoparticules organométalliques.

Renseignements et inscriptions : Science Animation 05.61.61.00.06

IRSAMC  
LCAR - LCPO - LPCNO - LPT

UNIVERSITÉ  
TOULOUSE III  
PAUL SABATIER

Chimie & Société  
Occitanie

FEMMES & SCIENCES  
ASSOCIATION

UNIVERSITÉ  
TOULOUSE III  
PAUL SABATIER  
Faculté  
Sciences  
& Ingénierie

académie  
Toulouse  
Région académique  
OCCITANIE

TOULOUSE  
EUROPEAN CITY OF SCIENCE  
LABI ESOP 2018

# SPONSORS



Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

