

Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF 2022)



Bordeaux

27 Juin- 1er Juillet 2022

17 eme Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones

27 Juin-1^{er} Juillet 2022, Talence

<https://rctf2022.sciencesconf.org/>



Remerciements



RCTF 2022

27 Juin- 1er Juillet 2022, ENSEIRB-MATMECA, Talence

Lundi 27/06		Mardi 28/06		Mercredi 29/06		Jeudi 30/06		Vendredi 1/07	
		9:00-9:40	PI2-FROMAGER	9:00-9:40	PI4-RONCERO	9:00-9:40	PI5-VIEL	9:30-10:10	PI7-LAAGE
		9:45-10:05	CI-5- Loos	9:45-10:05	CI-11- Guillon	9:45-10:05	CI-14- Bégué	10:15-10:35	CI-20- Duboué-Dijon
		10:10-10:30	CI-6- Blase	10:10-10:30	CI-12-Morisset	10:10-10:30	CI-15- Hochlaf	10:40-11:00	CI-21- Obliger
		10:30-11:00	Pause	10:30-11:00	Pause	10:30-11:00	Pause	11:00-11:30	Pause
		11:00-11:15	CO-4- Rebolini	11:00-11:20	CI-13- Halberdstadt	11:00-11:20	CI-16- Orio	11:30-11:45	CO-20- Hsu
		11:20-11:35	CO-5-Thiam	11:25-11:40	CO-12- Tetenoire	11:25-11:40	CO-14- Beaujean	11:50-12:05	CO-21- Abidi
		11:40-11:55	CO-6- Kossoski	11:45-12:00	CO-13- Dupuy	11:45-12:00	CO-15- Bousquet	12:10-12:25	CO-22- Deviers
		12:00-12:15	CO-7- Hoffmann	12:05-12:35	Femmes & Sciences I. Pianet	12:05-12:20	CO-16- Bonvicini	12:30-12:45	CO-23- Bowles
		12:20-12:35	CO-8- Mohaman			12:25-12:40	CO-17- Eng	12:45	closing
13h30	Accueil	LUNCH + POSTER A		LUNCH + POSTER B		LUNCH + POSTER C		LUNCH	
14:15	Opening								
14:30-15:10	PI1- DOUBLET	14:30-15:10	PI3-MARRY	PROGRAM SOCIAL		14:30-15:10	PI6-OLIVIER		
15:15-15:35	CI-1- Le Guennic	15:15-15:35	CI-7- Pétuya			15:15-15:35	CI-17- Boggio Pasqua		
15:40-16 :00	CI-2- Soldera	15:40-16:00	CI-8- Lemarchand			15:40-16:00	CI-18-Vacher		
16:05-16:20	CO-1- Novoa	16:05-16:20	CO-9- Omar			16:05-16:20	CO-18-Ibele		
16:20-16:50	Pause	16:20-16:50	Pause			16:20-16:50	Pause		
16:50-17:10	CI-3- Gérard	16:50-17:10	CI-9- Ingresso			16:50-17:10	CI-19- Gindensperger		
17:15-17:35	CI-4- Seydou	17:15-17:35	CI-10- Navizet			17:15-17:30	CO-19- de Thieulloy		
17:40-17:55	CO-2- Miradji	17:40-17:55	CO-10- Diez-Cabanes			17:30-18:00	Prix Gaston Berthier A. Ferté		
18:00-18:15	CO-3- Ghesquiere	18:00-18:15	CO-11- Utrera Melero						
Apéritif de Bienvenue		AG RFCT						Diner de Conférence	

Posters- Mardi 28 Juin – Session A

PA-1	Cador	Aël	Rationalisation de la réaction d'aza-Michael en solvant explicite par extraction de descripteurs pertinents : une étude REG-IQA
PA-2	Cavignac	Théo	Accurate simulation of excited state properties of solids
PA-3	Chaussy	Léo	Métaux de la 1ère série de transition : états de spin et transfert de charge
PA-4	Cuny	Jérôme	Description dynamique d'un échange photo-induit de ligand dans un complexe polypyridine de ruthénium en solution aqueuse
PA-5	Damour	Yann	A selected configuration interaction study of ground- and excited-state dipole moments and oscillator strengths
PA-6	David	Gregoire	Rigorous extraction of magnetic exchange couplings in compounds with several magnetic centres: the recomposition method
PA-7	Del Fré	Samuel	Étude théorique de la redistribution de l'énergie vibrationnelle dans des agrégats de CO
PA-8	Dellai	Angela	Computational characterization of the non-linear optical properties in solution and in cluster of molecular photoswitches; Azobenzene and donor-acceptor Stenhouse adducts (DASA)
PA-9	Galiana	Joachim	Modélisation de surfaces d'énergie potentielle pour des états électroniques couplés pour des calculs de dynamique quantique
PA-10	Garcia Vazquez	Ricardo Manuel	Études préliminaires des collisions inélastiques de l'eau avec l'argon
PA-11	Godard Palluet	Amélie	Excitations fines et hyperfines des isotopologues de CCS induites par He
PA-12	Hodée	Maxime	Étude par la chimie quantique de chromophores pour des applications OLED
PA-13	Joubert	Laurent	Décomposition énergétique IQA et analyse REG dans le code ADF
PA-14	Kaka	Komlanvi Sèvi	Au sujet de la deuxième hyperpolarisabilité de la p-nitroaniline : effets de la corrélation électronique et aspects numériques

PA-15	Kebabsa	Abir	Modeling Vibrational and Electronic Spectroscopic Properties of Organic Chromophores via Time Series Analysis
PA-16	Leboucher	Héloïse	Dimère du Pyrène en interaction avec des agrégats d'eau : structures, énergies et spectres IR théoriques
PA-17	Lognon	Elise	Dihdropyrene photoisomerization mechanism revisited with spin-flip time-dependent density functional
PA-18	Maskri	Rosa	The moving crude adiabatic alternative to the adiabatic representation in excited state dynamics
PA-19	Monino	Enzo	Reference Energies for Cyclobutadiene: Automerization and Excited states
PA-20	Omar	Karwan	Does real-time time-dependent density-functional-theory capture peptide ionization by extreme UV pulses?
PA-21	Pedroza Montero	Jesus Nain	Interaction of ionizing radiation with glycine in water using Real-Time Time-Dependent Auxiliary Density Functional Theory
PA-22	Postils	Veronica	Second-order NonLinear Optical Properties of L-Shaped Pyrazine Derivatives Enlarged with 2,5-Thiophene
PA-23	Quintero	Raul	Fock Space Coupled Cluster (FS-CC) for diagonal sectors
PA-24	Reinhardt	Peter	Une surface de potentiel pour étudier les collisions $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$
PA-25	Wu	Xiaojing	Understanding of electron transfer and transport in multiheme proteins.

Posters- Mercredi 29 Juin – Session B

PB-1	Aroule	Olivier	Caracterisation topologique du rol d'une micro-hydratation sur la reaction de formation de la methylacetamide
PB-2	Berraud-Pache	Romain	La chimie théorique appliquée aux sciences du patrimoine : comment décrire les pigments
PB-3	Bouquiaux	Charlotte	Effet de la concentration en cholestérol sur les réponses optiques non linéaires du di-8-ANEPPS inséré dans des bicouches lipidiques
PB-4	Cemortan	Valeriu	Understanding the conformational flexibility of large aromatic ligands of organolanthanides
PB-5	David	Rolf	Importance de l'environnement dans la formation abiotique de la liaison peptique.
PB-6	Descamps	Axel	Etude conformationelle du site actif de la PEP Carboxylase
PB-7	Desdion	Quentin	De la micro-solvatation jusqu'à la solvatation : Étude de l'interaction entre les pesticides et l'eau
PB-8	Fayet	Agathe	Etude Théorique et Expérimentale du réarrangement de Hock sous catalyse acide de Lewis (InCl ₃)
PB-9	Gamboa	Stefani	Mechanistic insights of selective intramolecular O-atom transfer mediated by bioinspired copper complexes
PB-10	Geoffroy	Antoine	Conversion d'une réaction concertée asynchrone en mécanisme par étapes ou parfaitement synchrone sous l'effet d'un champ électrique externe orienté – Analyse ELF
PB-11	Juillé	Marie	Minimal Ribozymes For Autocatalytic Networks: Cleavage Vs Ligation Reactions
PB-12	Lacaze-Dufaure	Corinne	Multi-scale Models of Cross-Linked poly-epoxies: from bulk to surfaces
PB-13	Lecroart	Loïc	TST appliquée à la déshydrogénation de l'acide formique sur Pd(111).
PB-14	Longuet	Mélissa	Détermination de la fonction d'acidité de Hammett de milieux acides fluorants par études combinées RMN/DFT

Posters- Mercredi 29 Juin – Session B

PB-15	Mangel	Océane	Etude mécanistique de la conversion de la tyrosine QM/MM.
PB-16	Maraldi	Marilu	Etude computationnelle des propriétés optiques non-linéaires de photo-commutateurs spiropyran-merocyanine : des molécules isolées aux monocouches auto-assemblées
PB-17	Marechal	Maxime	Réduction des stress/contraintes mécaniques pour la conception d'électrodes résiliente pour batteries Li-ions
PB-18	Moulandou-Koumba	Richail Dubien	Étude théorique de la réactivité/sélectivité des dérivés du furfural par réaction de cycloaddition de type Diels-Alder/aromatisation
PB-19	Owona	Josianne	Simulation des propriétés mécanoluminescentes d'un colorant organique
PB-20	Panzou	Roland	Modélisation de la dynamique de nano-gouttes d'hélium ultra froides
PB-21	Perreau	Noah	Diffusion des Produits de radiolyse de l'eau tritiée dans une zéolithe 4A par dynamique moléculaire ab-initio : Effet du taux de chargement en eau
PB-22	Pitie	Sylvain	Influence de l'échange et de corrélation électronique sur les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires.
PB-23	Poidevin	Corentin	Photochrom grafted gold nanoparticle for solar energy harvest and storage
PB-24	Robert	Clara	Impact de la substitution anionique sur les propriétés électroniques et électrochimiques des électrodes pour batteries
PB-25	Sacquin-Mora	Sophie	Multiscale modeling approaches for the protein-solid interface
PB-26	Yssartier	Thibault	Déshalogénéation initiée par liaison halogène : stabilité in-vivo de radiopharmaceutiques marqués à l'astate 211
PB-27	Potier	Kevin	Simulation moléculaire de l'adsorption de CH ₄ dans le kérogène : effets de la maturité et de la poromécanique
PB-28	Moncomble	Aurélien	Etude par DFT de la structure électronique de dimères de pyrène

Posters- Jeudi 30 Juin – Session C

PC-1	Allemand	Florentin	Organisation et influence d'antiagrégants sur la membrane plasmique des plaquettes sanguines
PC-2	Barbault	Florent	Deep inside molecules: Pharmacophoric research in immersive environment
PC-3	Certiat	Marie	Filtration de polyphénols par une membrane d'ultrafiltration en polyéthersulfone : Une étude de dynamique moléculaire classique
PC-4	Chéron	Nicolas	Que faire quand les données expérimentales sont incomplètes ? Détermination du site de liaison de HCO ₃ ⁻ dans la PEP Carboxylase.
PC-5	de la Puente Martinez	Miguel	Étude de la dissociation d'acides simples à l'interface eau-air avec réseaux de neurones
PC-6	Delmas	Vincent	Actively learning the yields of chemical reactions
PC-7	Frappier	Gilles	Xénon-Azote sous pression : vers un nouvel allotrope 2D de l'azote
PC-8	Gomez	Axel	Origine moléculaire de la diffusion de l'eau : les échanges de liaisons hydrogène par sauts
PC-9	Hagebaum-Reignier	Denis	BenzAI ou l'utilisation de la programmation par contraintes pour générer et caractériser des benzénoïdes
PC-10	Hagopian	Arthur	Advancement of the Homogeneous Background Method for the Computational Simulation of Electrified Interfaces
PC-11	Houriez	Céline	Molecular dynamics of NaCl-water droplets with a polarizable force field
PC-12	Houssein	Mohamed	Développement d'une méthode ultra-efficace pour calculer l'énergie libre de solvation du CO ₂ supercritique.
PC-13	Klein	Johana	Nouvelles perspectives pour la prédiction de la réactivité chimique à partir de l'analyse de descripteurs topologiques.
PC-14	Lahouari	Adam	Simulations des monocouches auto-assemblées sur l'Argent utilisant des champs de forces réactifs
PC-15	Larregaray	Pascal	Beyond the Standard Statistical Approach of Chemical Reaction Dynamics: The Chaotic Dynamics Model.

PC-16	Mairesse	François	Susceptibilités non linéaires du deuxième ordre, $\chi^{(2)}$, de cristaux organiques et inorganiques de référence par les méthodes des premiers principes en orbitales cristallines: aspects calculatoires et comparaisons à l'expérience
PC-17	Matatu Mbengo	Christ Daniel	Recherche d'une méthodologie pour la simulation des spectroscopies vibrationnelles exaltée par effet de surface de systèmes adsorbés
PC-18	Merritt	Isabella	L'influence des méthodes de couplage en « Tully-Surface-Hopping »
PC-19	Milia	Valentin	Couplage de modèles de chimie quantique et d'algorithmes haute performance pour l'exploration globale du paysage énergétique de systèmes atomiques et moléculaires
PC-20	Moreno Martinez	Diego	Développement de champs de force pour les cations actinyles avec le modèle 12-6-4
PC-21	Naim	Carmelo	Nonlinear optical response of push-pull polyenic dyes: theoretical characterization by a multiscale approach
PC-22	Nava	Paola	Relation structure-propriété dans des complexes métalliques. Apport des méthodes ab-initio.
PC-23	Yalouz	Saad	Emergence of Spinmerism for Molecular Spin-Qubits Generation
PC-24	Steinmann	Stephan	Étude théorique de l'activation du plan basal du MoS ₂ pour l'électrolyse de l'eau
PC-25	Tolu	Damien	Simulation de la radiolyse en phase organique contenant du Plutonium
PC-26	Tuñón	Iñaki	Exploring Complex Free Energies Landscapes of Chemical Processes with the String Method: Reactivity in SARS-CoV-2 Main Protease and Loop Motions in PTP1B.
PC-27	Wolf	Matthieu	Development of a new parameter set for ReaxFF force field to include chloride bonds
PC-28	Senjean	Bruno	Toward Density Functional Theory on Quantum Computers

Communications Plénières Invitées

PI-1) Quels Outils Théoriques pour les Défis du Stockage Electrochimique de l'Énergie

Marie-Liesse Doublet

Institut Charles Gerhardt, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

Contact: Marie-Liesse.Doublet@umontpellier.fr

Pour répondre aux défis de notre société en matière d'énergie, l'autonomie et la durée de vie de nos batteries doivent être considérablement améliorées. Cela implique (i) d'augmenter la densité d'énergie des matériaux d'électrode et (ii) de mieux contrôler les interfaces entre les électrodes et l'électrolyte au sein de ces dispositifs.

(i) La densité d'énergie est proportionnelle au produit du potentiel électrochimique et de la capacité spécifique du matériau d'électrode. Elle n'est donc pas une fonction intrinsèque du matériau mais une fonction de réponse électrochimique. Pour cette raison, les approches théoriques purement computationnelles et/ou combinatoires telles que celles développées dans ce domaine depuis maintenant plus de 20 ans n'ont pas encore permis de concevoir « à l'aveugle » des matériaux plus performants. En réponse à ces méthodes, des approches plus conceptuelles, basées sur les concepts de liaison chimique et de structure électronique ont prouvé leur efficacité pour identifier les descripteurs chimiques, structuraux et électroniques à l'origine des propriétés électrochimiques d'un matériau et aider ainsi à un design plus rationnel des matériaux d'électrode.¹ Ces recherches ont contribué à la découverte d'une nouvelle classe d'électrodes positives présentant des densités d'énergie record grâce à une double activité redox cationique et anionique dans une famille d'oxydes de métaux de transition enrichis en lithium.²

(ii) En contrepartie des avancées scientifiques majeures de ces dernières années du côté des électrodes, les électrolytes liquides utilisés dans ces dispositifs pour transporter les ions Li^+ d'une électrode à l'autre ont maintenant une fenêtre de stabilité en potentiel inférieure à celle de la batterie. Cela conduit à des réactions parasites et à la formation de couches plus ou moins passivantes aux interfaces (SEI) qui nuisent au bon fonctionnement de la batterie. Cette problématique est au cœur d'une nouvelle Initiative-phare européenne (BATT2030+) qui requiert le développement de nouvelles méthodes théoriques capables de modéliser les interfaces électrode / électrolyte au niveau quantique pour comprendre et prédire les mécanismes de dégradation des batteries. Dans ce contexte, une approche DFT Grand canonique est nécessaire pour prendre en compte la dépendance en potentiel des réactions électrochimiques aux interfaces et identifier les produits de décomposition de l'électrolyte au cours du cyclage électrochimique.³ Cette méthode, pionnière dans le domaine des batteries est transférable à tout type d'interfaces et permet d'envisager la conception de nouveaux électrolytes stables pour les technologies post-Li.⁴

L'objectif de cette présentation sera de donner un aperçu des différentes approches théoriques utilisées aujourd'hui dans le domaine du stockage électrochimique pour l'énergie pour guider les expérimentateurs dans leur quête de dispositifs plus performants et d'identifier les verrous méthodologiques qu'il reste à lever pour la chimie théorique mais aussi les perspectives qui s'ouvrent pour les techniques de l'intelligence artificielle.

[1] M. Sathiya, et al. *Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes* Nature Materials, (2013) 12, 827-835.

[2] M. Ben Yahia, et al. *Unified Picture of Anionic Redox in Li/Na-Ion Batteries* Nature Materials, (2019) 18, 496-502.

[3] A. Kopac-Lautar, et al. *Electrolyte Reactivity in the Double Layer in Mg Batteries: An interface potential-dependent DFT Study* Journal of the American Chemical Society, (2020) 142 (11), 5146-5153.

[4] L. H. B. Nguyen, et al. *Investigation of Alkali and Alkaline Earth Solvation Structures in Tetraglyme Solvent* Phys. Chem. Chem. Phys. (2021) 23, 26120–26129.

Mots-Clefs: DFT conceptuelle, approche Grand canonique, structure électronique, matériaux pour l'énergie.

PI-2) Density (matrix) functional embedding approach to strongly correlated electrons

FROMAGER Emmanuel

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.

Contact: fromagere@unistra.fr

Quantum embedding is a divide and conquer strategy that aims at solving the electronic Schrödinger equation of sizeable molecules or extended systems. In this talk, I will first present an in-principle-exact connection between density matrix embedding theory (DMET)¹ and density-functional theory (DFT) within the simple but nontrivial one-dimensional Hubbard model². For that purpose, I will use a recent reformulation of single-impurity DMET as a Householder transformed density-matrix functional embedding theory (Ht-DMFET)³. On the basis of well-identified density-functional approximations, a self-consistent local potential functional embedding theory (LPFET) will be formulated and implemented. Combining both LPFET and DMET numerical results with our formally exact density-functional embedding theory reveals that a single statically embedded impurity can in principle describe the density-driven Mott–Hubbard transition, provided that a complementary density-functional correlation potential (which is neglected in both DMET and LPFET) exhibits a derivative discontinuity (DD) at half filling². The extension of the theory to multiple impurities³ and quantum chemistry will then be discussed.

Mots-Clefs: Quantum embedding ; Density functional theory; Strong electron correlation.

¹ G. Knizia and G. K.-L. Chan, Phys. Rev. Lett. 109, 186404 (2012).

² S. Sekaran, M. Saubanère, and E. Fromager, Computation 2022, 10, 45.

³ S. Sekaran, M. Tsuchiizu, M. Saubanère, and E. Fromager, Phys. Rev. B 104, 035121 (2021).

PI-3) Modélisation du transport de fluides dans les argiles

MARRY Virginie

PHENIX, Sorbonne Université, CNRS, PARIS, FRANCE .

Contact: virginie.marry@sorbonne-universite.fr

Le transport de fluides dans les argiles joue un rôle dans de nombreux processus liés à l'environnement et l'énergie, de la récupération de pétrole et de gaz naturel à la séquestration du carbone ou encore le stockage géologique des déchets radioactifs. L'une des difficultés pour comprendre et prédire les propriétés de transport est liée au caractère multiporeux de ces matériaux. A l'échelle du pore, les simulations moléculaires permettent de décrire le comportement des espèces mobiles à l'interface en fonction de leur type et de leur charge, ainsi que des caractéristiques structurales des feuillets argileux, et de tester la validité des théories hydrodynamiques utilisées dans les modèles de transport aux échelles supérieures. Les champs de force utilisés pour calculer les interactions peuvent être quant à eux testés/validés à la lumière des expériences utilisables à ces échelles.

Je montrerai comment le dialogue entre simulations et expériences permet de progresser dans la description du transport de fluide dans ces matériaux et comment les propriétés obtenues à l'échelle moléculaire peuvent être ensuite utilisées pour modéliser le transport à l'échelle de l'échantillon.

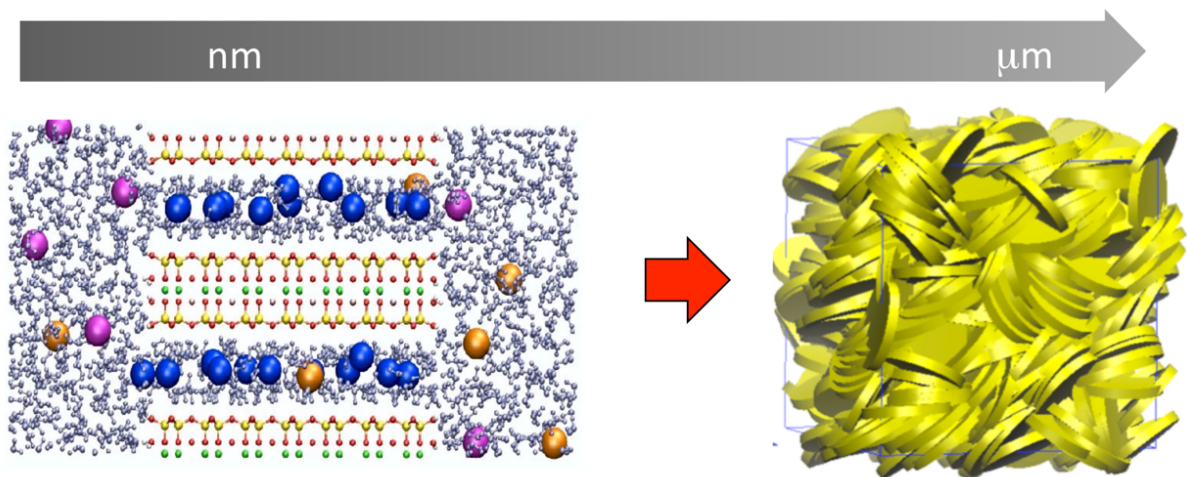


Figure 1. Modélisation multi-échelle du transport dans les argiles

Mots-Clefs: argiles, transport, dynamique moléculaire

PI-4) Dynamics of Complex forming reactions at low temperature: trapping and dimers.

Octavio Roncero

Instituto de Física Fundamental, CSIC Serrano 123, 28006 Madrid (Spain)

Contact: octavio.roncero@csic.es

The quantum dynamics of OH with methanol and formaldehyde have been studied[1] using the ring polymer molecular dynamics (RPMD) method from 20 to 1200 K using full dimensional potential energy surfaces[2,3] which include long- range dipole–dipole interactions. A V-shaped dependence of the reaction rate constants is found with a minimum at 200–300 K, in rather good agreement with the current experimental data[4,5,6,7]. For temperatures above 300 K the reaction proceeds following a direct H-abstraction mechanism. However, below 100 K the reaction proceeds via organic-molecule...OH collision complexes, with very long lifetimes, longer than 10–7 s, associated with quantum roaming arising from the inclusion of quantum effects by the use of RPMD. New results are obtained in a new Neural-Network PES recently proposed, increasing the accuracy of the fit and including the long-range interactions[8]. The same trapping mechanism is found [8], and it is associated to spurious RPMD resonances[9]. In order to analyze this mechanism and diminish the role of spurious resonances, the thermostated RPMD method[9] has been applied and compared to previous RPMD calculations, and this results will be discussed. Preliminary RPMD results on the reaction of OH with the (H₂CO)₂ dimer will be also presented on a new full dimensional potential energy surface built to this aim.

[1] P. del Mazo-Sevillano, A. Aguado, E. Jiménez, Y. V. Suleimanov, O. Roncero, *J. Phys. Chem. Lett.* 10,1900 (2019)

[2] A. Zanchet, et al. *PCCP* 20, 5415 (2018)

[3] O. Roncero, A. Zanchet and A. Aguado, *PCCP* 20, 25951 (2018)

[4] A. J. Ocaña, et al. *AstroPhys. J.* 850, 28 (2017)

[5] R.J. Shannon, M. A. Blitz, A. Goddard, D. E. Heard, *Nat. Chem.* 5, 750 (2013)

[6] M. Antiñolo et al., *AstroPhys. J.* 823, 25 (2016)

[7] A. J. Ocaña et al. *PCCP* 21, 6942 (2019)

[8] P. del Mazo-Sevillano, A. Aguado, O. Roncero, *J. Chem. Phys.* 154, 094305 (2021) [9] M. Rossi, M. Ceriotti, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 140, 234116 (2014).

PI-5) Couplages non-adiabatiques et spectroscopie: cas du radical NO_3

VIEL Alexandra^A

A) Institut de Physique de Rennes, CNRS et Université de Rennes 1, Rennes, France

Contact: alexandra.viel@univ-rennes1.fr

En m'appuyant sur l'exemple du radical NO_3 , j'illustrerai dans cet exposé notre approche pour l'étude de la dynamique quantique de molécules polyatomiques au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire avec prise en compte de couplages non-adiabatiques entre surfaces d'énergie potentielle.

Pour les processus se déroulant sur l'état électronique fondamental, il est généralement justifié de séparer le mouvement rapide des électrons du mouvement plus lent des noyaux et donc de ne considérer qu'une seule surface de potentiel. En général, pour les états électroniques excités cette approximation n'est plus valable. Or, de nombreux processus jouant un rôle majeur en chimie, en physico-chimie et en biologie sont induits par une photo-excitation de molécules polyatomiques et la prise en compte des effets non-adiabatiques s'avère primordiale pour leur description. La compréhension de la dynamique au niveau microscopique est fondamentale non seulement pour interpréter les spectres expérimentaux mais aussi pour prédire les mécanismes de processus photophysiques et de réactions photochimiques. Pour ces études de dynamique quantique multisurface, il est d'abord essentiel de modéliser les surfaces électroniques mises en jeu et leurs couplages, puis de déterminer l'évolution temporelle de paquets d'onde sur ces surfaces couplées.

Dans des systèmes tels que NO_3 , où les couplages Jahn-Teller sont notables, notre approche a permis de déterminer les niveaux vibroniques¹ et de rationaliser les effets des phases de Berry liées à présence d'intersections coniques.² Je développerai les éléments clés de notre démarche qui s'étend depuis les calculs de structure électronique jusqu'à la dynamique quantique au moyen de MCTDH³, en passant par la modélisation de surfaces couplées à l'aide de réseaux de neurones artificiels⁴. La qualité de notre approche sera illustrée grâce à la comparaison (cf figure 1) avec les spectres de photo-détachement de NO_3^- expérimentaux, que nos calculs ont contribué à interpréter⁵.

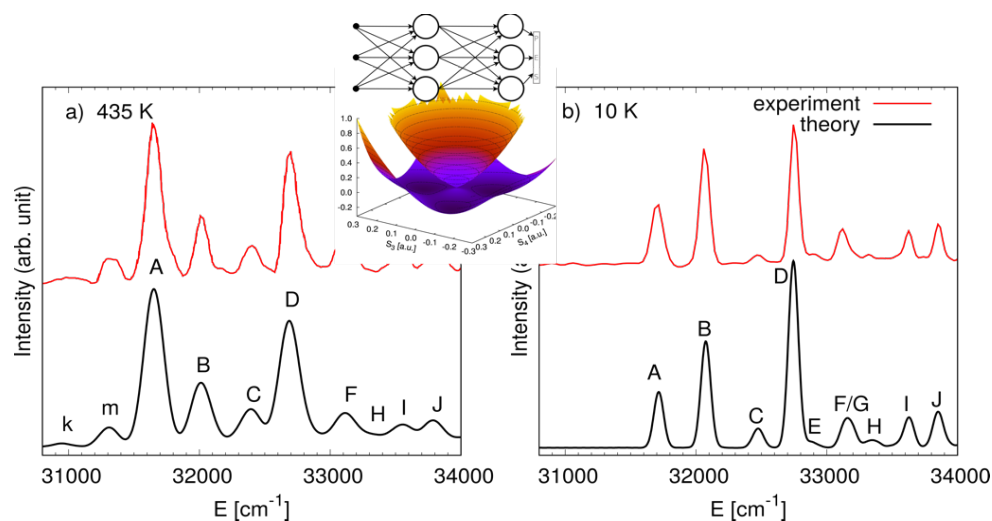


Figure 1. Spectres de photodétachement de NO_3^- à 435K et à 10K

Mots-Clefs: dynamique quantique, spectroscopie, Jahn-Teller, radical

¹ W. Eisfeld, and A. Viel, *J. Chem. Phys. y Journal* 146 (2017) 04303–1–15.

² T. Weike, D. M. G. Williams, A. Viel, and W. Eisfeld, *J. Chem. Phys* 151 (2019) 074302–1–18.

³ H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 73–78.

⁴ D. M. G. Williams, and W. Eisfeld, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 204106–1–12.

⁵ D. M. G. Williams, A. Viel, and W. Eisfeld, *J. Chem. Phys.* 154 (2021) 084202–1–11.

PI-6) A Computational Journey through Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials

OLIVIER Yoann^A

A) Laboratory for Computational Modeling of Functional Materials, Namur Institute of Structured Matter, Université de Namur, Rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium.

Contact: yoann.olivier@unamur.be

Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) process is the new paradigm for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). Despite all the efforts, a complete mechanistic understanding of TADF materials has not been fully uncovered yet. Part of the complexity arises from the apparent dichotomy between the need for small energy difference between the lowest singlet and triplet excited states (ΔE_{ST}) which has to carry a significant charge transfer (CT) character; and for a significant spin-orbit coupling which according to El-Sayed rules requires the involved singlet and triplet excited states to have very different natures. In this contribution, we will show:

- (i) How this dichotomy can be resolved once accounting in a fully atomistic model of reference carbazole derivatives for thermal fluctuations of the molecular conformations and discrete electronic polarization effects in amorphous films. Using both computational and experimental techniques, we demonstrate that, electronic excitations involved in the TADF process have a mixed CT-locally excited character being dynamically tuned by torsional vibrational modes. Hence, we will demonstrate that the conversion of triplet-to-singlet and light emission in TADF materials are both electronic processes that are vibrationally-assisted.¹
- (ii) How doped triangle-shaped molecules can lead to (i) concomitant narrow emission, high quantum yield of emission and small ΔE_{ST} resulting in a whole new generation of TADF emitters, the multi-resonant TADF emitters² and to (ii) a new family of compounds with an inverted singlet-triplet gap and potentially, a downwards energy RISC.^{3,4} To do so, we rely on high level quantum chemical calculations and show that an accurate description of electron correlation effects is key to correctly predict the excited states ordering as well as the optical properties of these compounds.
- (iii) How the interactions in the solid state can turn RISC from a SOC-driven to a hyperfine interaction (HFI)-driven mechanism. Combining time-resolved and transient electron paramagnetic resonance spectroscopies as well as (time-dependent) density functional theory calculations, we demonstrated that HFI-RISC occurs through delocalized charge transfer states in a curcuminoid derivative.⁵

Mots-Clefs: Organic Light-Emitting Diodes, Thermally Activated Delayed Fluorescence, Excited States, Quantum Chemistry, Photophysics.

¹ Y. Olivier, B. Yurash, L. Muccioli, G. D'Avino, O. Mikhnenko, J.C. Sancho-Garcia, C. Adachi, T.Q. Nguyen, and D. Beljonne, *Phys. Rev. Mater.* 1 (2017) 075602.

² A. Pershin, D. Hall, V. Lemaire, J.C. Sancho-Garcia, L. Muccioli, E. Zysman-Colman, D. Beljonne, and Y. Olivier. *Nature Communications* 10 (2019) 597.

³ J. Sanz-Rodrigo, G. Ricci, Y. Olivier, J. C. Sancho-García. *J. Phys. Chem. A* 125 (2021) 513.

⁴ G. Ricci, E. San-Fabián, Y. Olivier, J. C. Sancho-García. *ChemPhysChem* 22 (2021) 553.

⁵ A. J. Gillett, Y. Puttison, C. Tonnelé, G. Londi, M. Catherin, G. Ricci, D. M. L. Unson, D. Casanova, F. Castet, E. Zaborova, E. W. Evans, B. H. Drummond, P. J. Conaghan, L.-S. Cui, Y. Olivier, F. Fages, D. Beljonne, R. H. Friend. *Nature Communications* 12 (2021) 6640.

PI-7) Études de la réactivité en solution et aux interfaces par champs de force réactifs issus de réseaux de neurones

GOMEZ Axel,^A DE LA PUENTE Miguel,^A DAVID Rolf,^A LAAGE Damien^A

A) PASTEUR, Département de chimie, Ecole Normale Supérieure, PSL Univ., Sorbonne Univ., CNRS, rue Lhomond, Paris, France.

Contact: damien.laage@ens.psl.eu

Les interfaces aqueuses sont omniprésentes autour de nous et jouent un rôle central dans de nombreux processus chimiques allant des réactions atmosphériques sur des aérosols à l'acidification des océans et aux échanges dans nos poumons. Il est maintenant établi que la réactivité aux interfaces peut être radicalement différente de celle du bulk¹.

Les simulations moléculaires sont un outil particulièrement adapté pour identifier les facteurs qui modifient la réactivité aux interfaces. Cependant, la description des réarrangements de liaisons requiert des calculs de structure électronique, en général réalisés par simulations de dynamique moléculaire basées sur la DFT, et le coût important de celles-ci limite la précision des résultats. Des développements récents en apprentissage machine² offrent désormais une solution : des champs de force réactifs basés sur des réseaux de neurones profonds apportent une description de niveau DFT pour un coût proche de celui de champs de force classiques.

Nous montrerons comment ces approches peuvent être combinées avec des techniques d'échantillonnage avancé telles que le Transition Path Sampling³ et avec une description explicite des effets quantiques nucléaires par Ring Polymer Molecular Dynamics⁴. Nous présenterons l'application de ces techniques à différentes réactions dont la dissociation d'acides à l'interface eau-air⁵, le transport de protons en solution, et la formation de liaisons peptidiques.

Mots-Clefs: Dynamique moléculaire, réactivité, réseaux de neurones, solvation.

¹ M.F. Ruiz-Lopez, J.S. Francisco, M.T.C. Martins-Costa, and J.M. Anglada, *Nat. Rev. Chem.* 4 (2020) 459-475.

² H. Wang, L. Zhang, J. Han, and W. E, *Comput. Phys. Commun.* 228 (2018) 178-184.

³ P.G. Bolhuis, D. Chandler, C. Dellago, and P.L. Geissler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002) 291-318.

⁴ S. Habershon, D.E. Manolopoulos, T.E. Markland, and T.F. Miller III, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 64 (2013) 387-413.

⁵ M. de la Puente, R. David, A. Gomez, and D. Laage, *en revue*.

Conférence Gaston Berthier

Description théorique de la spectroscopie de double photo-ionisation en couche interne. Méthodologie et applications.

FERTÉ Anthony;^{A,B} VACHER Morgane;^B TAÏEB Richard;^A CARNIATO Stéphane^A

A) Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR), Sorbonne Université, CNRS, Paris, France.

B) Laboratoire de Chimie Et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), Nantes Université, CNRS, Nantes, France

Contact: anthony.ferte@univ-nantes.fr

Avec le développement des sources de rayonnement X à haute énergie et haute intensité (Synchrotron et X-FEL), le champ de la spectroscopie de photo-ionisation en couche interne s'est grandement élargi au cours de la dernière décennie. En particulier, la spectroscopie de systèmes moléculaire porteurs de deux lacunes électronique en couche de coeur est désormais techniquement possible. Cette approche émergente de la spectroscopie de photo-ionisation en couche interne permet d'amplifier les points forts de la XPS via notamment une augmentation de son pouvoir séparateur en terme de déplacement chimique, une amplification du signal relatif des états excités, ainsi que par un ajout de perspectives nouvelles notamment en raison de la flexibilité vis-à-vis du positionnement relatif des deux lacunes de coeur.

La méthode originale dédiée à la simulation des spectres de double photo-ionisation en couche de coeur que nous avons développé est basée sur l'utilisation de bases d'orbitales moléculaires mutuellement nonorthogonales de façon à traiter correctement la très forte relaxation du nuage électronique lors de la formation d'une double lacune de coeur. Combinée avec une méthode d'interaction de configurations sélectionnées (méthode CIPSI) pour le calcul des fonctions d'ondes, notre approche permet de reproduire très fidèlement les spectres expérimentaux. Plus qu'une simple reproduction des spectres expérimentaux, notre approche cherche à fournir une contrepartie théorique complète à ces nouvelles spectroscopies et permet donc d'étudier en détail les effets multi-électroniques qui y sont associés. En particulier, nous avons montré que les structures satellites observées dans les spectres de double photo-ionisation de coeur sont la signature de la structure moléculaire du système étudié.

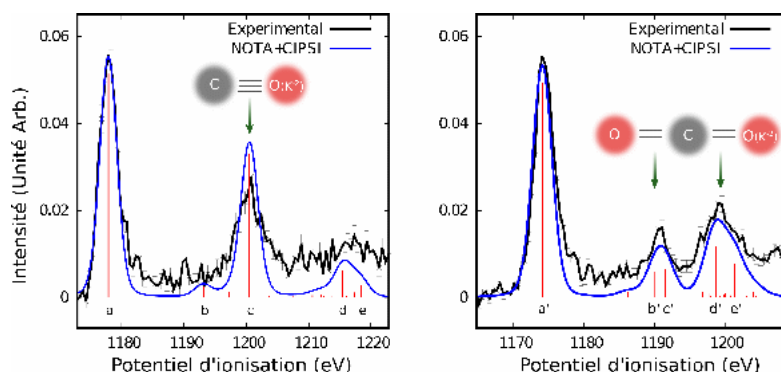


Figure 1: Spectres de double photo-ionisation de coeur de l'oxygène des molécules de CO et CO₂, théorie et expérience.

Mots-Clefs: Spectroscopie de double photo-ionisation en couche interne ; Base non-orthogonales ; Interaction de configurations sélectionnées ; Interprétation de spectres

1. A. Ferté *et al.*, JPCL, 11, 4359, 2020
2. A. Ferté *et al.*, PCCP, 24, 1131, 2022

Communications Orales Invitées

CI-1) In Silico chiroptical properties of lanthanide complexes

GRASSER Maxime,^A GENDRON Frédéric,^A LE GUENNIC Boris^A

A) Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, F-35000 Rennes, France

Contact: boris.leguennic@univ-rennes1.fr

Since the pioneering work of van Vleck,¹ it is well established that crystal field splitting is at the origin of both magnetic and luminescence properties in lanthanide-based complexes and consequently both properties are strongly correlated. In parallel, there is a growing interest in the use of circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) for the characterization of electronic structures in chiral lanthanide-based complexes. However, the interpretation of CD and CPL spectra of such systems is by far not straightforward, principally because of their rather complex electronic structures arising from partially filled valence shells. These systems are also very challenging for quantum chemistry due to (i) the presence of degenerate electronic states with multi-configurational character and (ii) the importance of the spin-orbit coupling in the calculations of the spin-forbidden transitions. We will present our recent findings on the ab-initio calculations of CD and CPL parameters on series of complexes mainly based on europium or ytterbium centers.^{2,3,4}

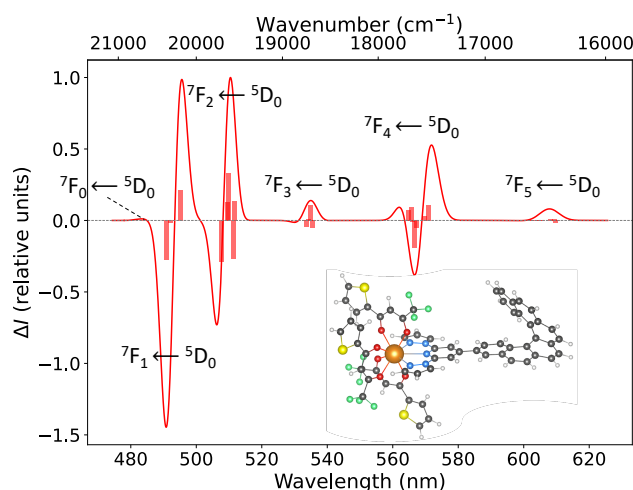


Figure 1. Simulated CPL spectrum of the [Eu(tta)₃(bpp-[6M]helicene)] complex from CAS(6,7)SCF calculations.

Mots-Clefs: Lanthanide, chiroptical properties, wavefunction-based calculations.

¹ J. H. van Vleck, *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 67

² F. Gendron, B. Moore II, O. Cador, F. Pointillart, J. Autschbach, and B. Le Guennic, *J. Chem. Theory Comput.*, 15 (2019), 4140

³ F. Gendron, S. Di Pietro, L. Abad Galan, F. Riobé, V. Placide, L. Guy, F. Zinna, L. Di Bari, A. Bensalah-Ledoux, Y. Guyot, G. Pilet, F. Pointillart, B. Baguenard, S. Guy, O. Cador, O. Maury, and B. Le Guennic, *Inorg. Chem. Front.*, 8 (2021) 914

⁴ F. Gendron, M. Grasser, and B. Le Guennic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24 (2022), 5404

CI-2) Une vision chimique de la transition vitreuse des polymères

SOLDERA Armand

Département de chimie, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université de Sherbrooke, 2500 bld de l'université, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada.

Contact : Armand.Soldera@USherbrooke.ca

Bien que connue depuis l'époque pharaonique, la transition vitreuse n'a pas encore dévoilé tous ses secrets. Elle a cette particularité de séparer deux domaines amorphes aux propriétés très différentes telles que la viscosité, le module d'Young. Le prix Nobel de physique, P.W. Anderson, décrit d'ailleurs ce phénomène comme " the deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory "¹. Grâce à la simulation, il est à présent possible d'examiner les origines moléculaires de ce phénomène. Cependant, il est important que les systèmes simulés soient corrélés au mieux à la réalité. Une procédure spécifique est alors proposée afin d'obtenir nos systèmes d'étude à l'équilibre mécanique. Pour ce faire, le volume des cellules simulées présentant les conditions périodiques aux limites, est varié jusqu'à ce qu'un minimum d'énergie soit atteint ². Nous montrons comment l'atteinte de cet état est importante pour calculer les propriétés mécaniques et obtenir une température de transition vitreuse (T_g) reproductible. Sur la base des résultats obtenus, nous proposons que la simulation par dynamique moléculaire atomistique agisse comme une caméra ultra-rapide permettant ainsi de révéler des phénomènes qui ne peuvent être distingués autrement, et donc d'ouvrir la voie à des descriptions nouvelles de cette transition particulière et ce d'un point de vue atomistique ³. Ainsi, la transition de l'état amorphe à la phase vitreuse au sein des polymères peut être détaillée en termes de gel de degrés de liberté que sont les rotations autour des liaisons le long de la chaîne polymérique. En étudiant ces transitions conformationnelles au sein du polyéthylène, nous établissons une relation entre la dynamique locale et le diagramme classique d'énergie potentielle de l'angle dièdre autour d'une liaison carbone-carbone. Cette méthodologie est également appliquée à un polymère à chaîne de carbone avec un groupement latéral, le polystyrène. Nous en déduisons un lien direct entre l'énergie d'activation et T_g ⁴. Ce travail fournit donc la pierre angulaire pour relier la structure moléculaire aux propriétés macroscopiques des polymères, et en particulier, T_g . Cependant, cela amène à d'autres questionnements sur cette transition vitreuse qui n'a pas fini de nous révéler tous ses secrets.

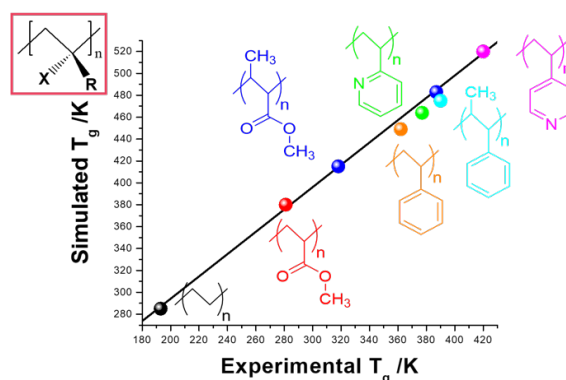


Figure 1. T_g simulées vs T_g expérimentales pour une série de polymères vinyliques

Mots-Clefs: Dynamique moléculaire, polymère, transition vitreuse, paysage énergétique.

¹ P.W. Anderson, *Science* 267 (1995) 1615-1616.

² N Metatla, A Soldera, *Molecular Simulation* 32 (2006) 1187-1193.

³ F Godey, A Fleury, A Ghoufi, A Soldera, *J. of Computational Chemistry* 39 (2018) 255-261.

⁴ F Godey, A Fleury, A Soldera, *Scientific Reports* 9 (2019) 1-9.

CI-3) Exploration théorique de mécanismes de réduction en vue de la synthèse de nanoparticules métalliques

GUILLAUMONT Maya;^A HALBERT Stéphanie;^A FOURRE Isabelle ;^A PILME Julien ;^A GERARD Hélène^A

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

Contact: helene.gerard@sorbonne-universite.fr

Nombres de modèles de formation de nanoparticules métalliques proposent un processus en trois étapes de réduction-nucléation-croissance, la séparation de ces étapes étant considérée comme une clé du contrôle de la nature des nanoparticules ainsi formées. C'est donc la réduction d'un précurseur métallique qui entame une telle voie de synthèse, mais la caractérisation expérimentale des intermédiaires réduits reste limitée. L'apport de la théorie dans la description de ces espèces transitoires est donc essentiel, et peut amener à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Ainsi, dans le cas particulier de la formation de nanoparticules de Co, nous avons pu proposer un nouveau mécanisme de réduction par dismutation mettant en évidence le rôle des ligands dans la stabilisation des intermédiaires oxydé (Co(II)) et réduit (Co(0))¹ mais aussi dans le transfert électronique associé (Figure 1).² La caractérisation théorique du chemin de dismutation et des espèces à valence mixte obtenue a été réalisée.

De façon surprenante, l'utilisation de la même méthodologie dans le cas de la synthèse de nanoparticules de Cuivre, pourtant décrite selon un protocole similaire dans la littérature, s'est avérée impossible et nous a conduit à proposer que la séparation des étapes de réduction et de nucléation n'est pas justifiée dans le cas du Cuivre.³ Les premières études d'une réduction auto-catalysée seront présentées.

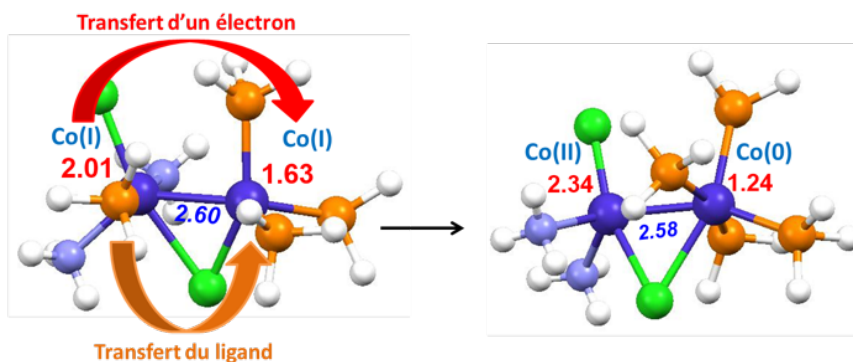


Figure 1. Dismutation induite par un transfert de ligand.

Mots-Clefs: Transfert électronique ; Dismutation ; HSAB ; Cobalt ; Cuivre.

¹ "Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals" A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, C. Petit, *Chem. Mater.* 31 (2019) 960-968.

² "Triggering electron transfer in Co(I) dimers: computational evidences for a reversible disproportionation mechanism" M. Guillaumont, I. Fourré, J. Pilmé, S. Halbert, H. Gérard, *ChemPhysChem* 22 (2021) 788–795.

³ "Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de Cobalt et de Cuivre en vue de la formation de nanoparticules", M. Guillaumont, thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2020.

CI-4) Propriétés de transport de jonctions moléculaires asymétriques Au-(BTB)_n-Ti

Sylvain PITIE;^A Mahamadou SEYDOU^{A*}

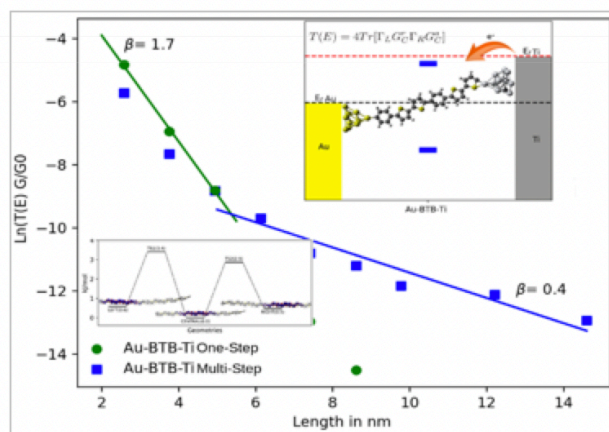
A) ITODYS, Université Paris-cité, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75013 Paris, France.

*Contact: mahamadou.seydou@u-paris.fr

La technologie moléculaire est complémentaire, voire concurrente, de la technologie du silicium mais avec un coût de fabrication et une consommation électrique en fonctionnement faible. Pour développer cette technologie, il est important de parfaitement contrôler le transport des charges, surtout à travers les jonctions moléculaires (interrupteur, diode, résistance, ...). Dans ce contexte, parallèlement aux développements expérimentaux, des outils de simulations fiables et accessibles sont en cours de développement pour apporter des réponses aux nombreuses questions soulevées à ce jour par cette technologie [1]. Il existe déjà quelques algorithmes de calculs quantiques sur des systèmes hors d'équilibre ouverts, infinies, et non périodiques. La plupart de ces méthodes sont basées sur l'approche de Landauer-Büttiker qui exprime la conductance du système cohérent en termes d'un problème de diffusion en mécanique quantique [2]. L'approche commune fondée sur les fonctions de Green hors équilibre (NEGF) a montré des résultats en très bon accord avec les expériences. En particulier, les NEGF combinées avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec un processus entièrement auto-cohérent permet de traiter efficacement la région de diffusion en présence des électrodes.

Dans cet exposé, je présenterai nos derniers résultats portant sur la mise en place d'une méthodologie théorique peu gourmande en temps de simulation pour déterminer le facteur d'atténuation qui caractérise la variation de la conductance en fonction de la taille de la jonction de (1-(2-bisthiényl)benzene) (BTB) [3]. Nous avons également mené une analyse atomistique fouillée pour répondre notamment aux questions sur le mécanisme de conduction, l'influence du couplage des électrodes sur ce mécanisme. Je montrerai également le développement d'une méthode qui permet de relier les propriétés de transport notamment le régime de transport (transport par tunnel résonnant, non résonnant, par saut

«hopping», etc.) en fonction de la longueur de la chaîne moléculaire. Enfin les caractéristiques courant-tension $I=f(V)$ seront présentées.



Références :

- (1) Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge university press, 1997.
- (2) Thoss, M.; Evers, F. Perspective: Theory of Quantum Transport in Molecular Junctions. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148* (3), 030901. <https://doi.org/10.1063/1.5003306>.
- (3) S Pitié, M Seydou, Y. J. Dappe, P. Martin, F. Maurel, J. C. Lacroix, [Insights on asymmetric BTB-based molecular junctions: effect of electrode coupling](#), *Chemical Physics Letters*, **2022**, 139273.

Mots-Clefs: DFT+NEGF, BTB, jonction moléculaire, transport électronique.

CI-5) The elephant in the room of Green's function methods

LOOS Pierre-François

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse, CNRS, UPS, France

Contact: loos@irsamc.ups-tlse.fr

Green's function methods, such as the GW approximation and the Bethe-Salpeter equation (BSE) formalism, allow to compute accurate charged (i.e., ionization potentials, electron affinities and fundamental gaps) and neutral (i.e., optical) excitations in extended solids and molecules [1]. Their popularity in the molecular electronic structure community is rapidly growing thanks to their relatively low computational cost and somehow surprising accuracy for weakly-correlated systems [2].

In recent studies [4, 3], we discovered that one can observe (unphysical) irregularities and/or discontinuities in the energy surfaces of several key quantities (ionization potential, electron affinity, fundamental and optical gaps, total and correlation energies, as well as excitation energies) even in the weakly-correlated regime. In addition to obvious irregularities in potential energy surfaces that hampers the accurate determination of properties such as equilibrium bond lengths and harmonic vibrational frequencies [5], one direct consequence of these discontinuities is the difficulty to converge (partially) self-consistent calculations.

In this talk, we provide evidences and explanations of these undesirable features and we discuss the origin of these discontinuities by highlighting, in particular, the role of intruder states [6]. Inspired by regularized electronic structure theories, these new insights allow us to propose a cheap and efficient regularization scheme in order to avoid these issues and speed up convergence of self-consistent calculations.

[1] R. M. Martin, L. Reining, and D. M. Ceperley, *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches* (Cambridge University Press, 2016).

[2] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, and P. F. Loos, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7371 (2020).

[3] M. Veril, P. Romaniello, J. A. Berger and P. F. Loos, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5220 (2018).

[4] P. F. Loos, P. Romaniello and J. A. Berger, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 3071 (2018).

[5] P.F.Loos, A.Scemama, I. Duchemin, D. Jacquemin, and X. Blase, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3536 (2020).

[6] E. Monino and P. F. Loos., *J. Chem. Phys.* (submitted) arXiv:2202.11589.

Mots-Clefs: Green's function methods, GW approximation, excited states.

CI-6) Les approches GW et équation de Bethe-Salpeter environnées

BLASE Xavier,^A

A) Institut Néel, CNRS/Université Grenoble Alpes, France

Contact: xavier.blase@neel.cnrs.fr

Les approches de type GW et équation de Bethe-Salpeter (BSE) sont des théories de perturbations à N-corps dans un formalisme de fonctions de Green pour l'étude des niveaux d'énergie électronique et énergies d'excitation optique. Développées initialement pour la physique du solide, elles sont de plus en plus utilisées pour l'étude des systèmes moléculaires¹. L'avènement de codes tout-électron avec bases gaussiennes, comme le code *Fiesta* que nous développons à Grenoble, a permis en particulier d'étalonner ces approches par rapport aux techniques plus traditionnelles de la chimie quantique (coupled-cluster, etc.) Notre groupe a récemment développé une approche $O(N^3)$ du formalisme GW (techniques de type résolution-de-l'identité séparable en temps imaginaires) permettant de traiter des systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes². Pour l'exploration de systèmes plus larges, nous avons combiné ces approches avec des techniques d'environnement (en PCM^{3,4} ou QM/MM⁵) pour l'étude des propriétés optoélectroniques de systèmes actifs dans un environnement électrostatique et diélectrique complexe. Nous nous efforcerons de présenter les idées principales associées à ces développements, les précisions obtenues dans le cadre de « bancs d'essai » sur des familles de molécules, ainsi qu'une application récente aux mécanismes de dopage dans les semiconducteurs organiques.

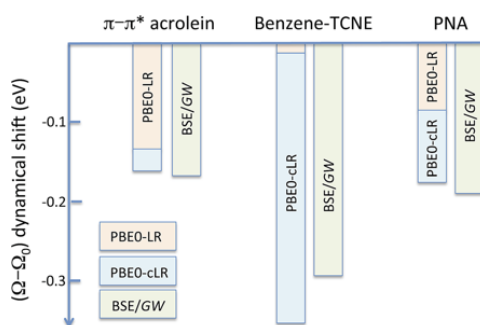


Figure 1. L'approche BSE environnée⁴ (PCM) combine les effets de type « linear response (LR) » et « state specific (SS) ».

Mots-Clefs: théories de perturbation à N-corps ; propriétés opto-électroniques ; fonctions de Green ; approches environnées.

¹ X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, Chem. Soc. Rev. **47** (2018) 1022.

² I. Duchemin, X. Blase, J. Chem. Phys. **150** (2019) 174120.

³ I. Duchemin, D. Jacquemin, X. Blase, J. Chem. Phys. **144** (2016) 164106.

⁴ I. Duchemin, C. Achille Guido, D. Jacquemin, X. Blase, Chem. Sci. **9** (2018) 4430.

⁵ J. Li, G. D'Avino, I. Duchemin, D. Beljonne, X. Blase, J. Phys. Chem. Lett. **7** (2016) 2814.

CI-7) Caractérisation d'inhibiteurs d'hydrates de gaz naturel par simulations de dynamique moléculaire et apprentissage automatique de modèles prédictifs.

MOHR Stephan,^A PETUYA Rémi,^A ALSINA COWIE Marc,^A WYLDE Jonathan,^{B,C} SARRIA Juan,^D PURKAYASTHA Nirupam,^D WARD Zachary,^C BODNAR Scot,^C

A) Nextmol (Bytelab Solutions SL), Carrer de Roc Boronat, 117, 08108 Barcelona, Spain; B) Clariant Oil Services, Clariant Corporation, Houston, Texas, USA; C) Heriot Watt University, Edinburgh, Scotland, UK.

Contact: remi.petuya@nextmol.com

La formation d'hydrates de gaz naturel, cristaux constitués lors de la capture de molécules de gaz naturel à l'intérieur de cages de molécules d'eau connectées par liaisons hydrogène, est un problème de haute importance pour la maîtrise des écoulements (Flow Assurance) dans l'industrie du pétrole et du gaz.¹ En effet, alors que la production d'eau augmente lors de l'exploitation des puits de pétroles,² la nucléation des hydrates, suivie de leur croissance et de leur agglomération peuvent amener à l'obstruction, jusqu'à l'explosion, des pipelines opérant en eaux profondes.

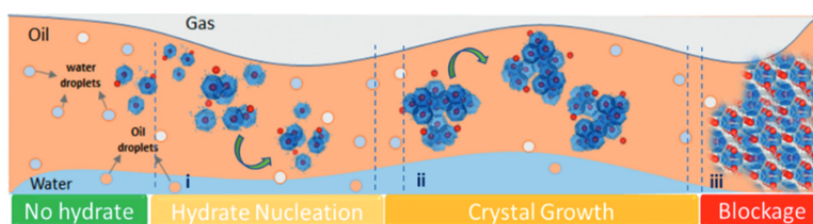


Figure 1. Schéma de la formation et de l'agglomération des cristaux d'hydrates dans un pipeline. Reproduction de Hassanpouryouzband et al.¹

Pour des raisons d'efficacité et de coût, plutôt que de limiter totalement la formation d'hydrates, l'industrie s'est tournée vers leur contrôle : de petites particules sont libres de se former, mais leur agglomération est limitée par l'utilisation d'inhibiteurs d'hydrate à faible dosage appelés antiagglomérants (AA). Les AA sont des molécules tensioactives (surfactant en anglais) qui se caractérisent par la présence d'un groupe polaire hydrophile et d'un groupe lipophile et donc hydrophobe. Les AA les plus employés sont des sels ammoniums quaternaires.

Le déploiement de différents protocoles de simulations de dynamique moléculaire, dont la comparaison expérimentale a confirmé la fiabilité,³ permet de caractériser, *in-silico*, la capacité des tensioactifs à inhiber l'agglomération de particules d'hydrates de type sII à travers deux descripteurs physico-chimiques principaux : i) l'affinité du tensioactif pour la surface d'hydrate et ii) la barrière énergétique qu'une couche de tensioactifs pré-adsorbés oppose au processus de coalescence entre une surface d'hydrate et une goutte d'eau. Suite à l'étude intensive d'une série de candidats, fournie par notre partenaire industriel Clariant, nous avons entraîné des modèles prédisant les descripteurs de la capacité d'inhibition des tensioactifs. Ces modèles permettent maintenant d'accélérer le criblage de bases de données libres et d'ouvrir de nouvelles perspectives de design d'antiagglomérants.

Mots-Clefs: Hydrates de Gaz, Antiagglomérants, Dynamique Moléculaire, Apprentissage Automatique.

¹ A. Hassanpouryouzband et al., Chem Soc Rev, 49 (2020), 5225-5309.

² M. A. Kelland, Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, Taylor & Francis Group, 2nd Edition, 2014.

³ S. Mohr et al., J. Phys Chem. B, 125 (2020), 1487-1502.

CI-8) Derivation of an anisotropic coarse-grained model for cis-1,4-polybutadiene: a bottom-up approach

LEMARCHAND Claire,^{A,B} **TANIS Ioannis**,^A **ROUSSEAU Bernard**^C

A) CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon Cedex, France; B) Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière sous Conditions Extrêmes, Bruyères-le-Châtel, France; C) Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique UMR 8000, 91405 Orsay, France.

Contact: claire.lemarchand@cea.fr

Coarse-graining procedures usually simplify the coarse grains as spheres. However, it has been shown^{1,2} that both structural and dynamical properties of the material can depend on anisotropic effects at the scale of the coarse grains. In this context, I will show in this presentation that the relaxation of the grain angular velocity is slow compared to atomic vibrations for a reference system of a cis-1,4-polybutadiene melt³. I will then present how we developed³ coarse-grained equations of motion which take into account explicitly the anisotropy of the beads. The translational dynamics of the beads is tracked using the position and momentum of their center of mass, while their rotational dynamics is modeled by representing their orientation through the use of quaternions, similarly to the case of rigid bodies. The associated force and torque controlling the motion are derived from atomistic molecular dynamics (MD) simulations via a bottom-up approach and define a coarse-grained potential. As a first step, the proposed model incorporates only conservative contributions. Inclusion of the dissipative and random contributions is in principle possible⁴ [4] but is beyond the scope of this presentation. The accuracy of this approach to reproduce static structural features is assessed on a cis-1,4-polybutadiene melt.

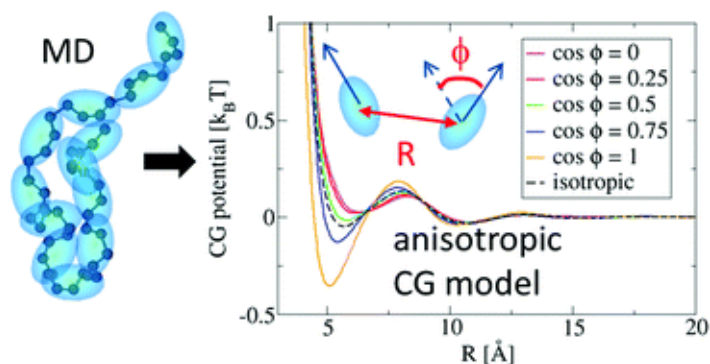


Figure 1. Anisotropic coarse-grained potential

Mots-Clefs: Gros grain, dynamique moléculaire, polymère, anisotrope

1 W. G. Noid, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 090901.

2 C. A. Lemarchand, M. Couty and B. Rousseau, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 074904.

3 I. Tanis, B. Rousseau, L. Soulard and C. A. Lemarchand, *Soft Matter* 17 (2021) 621-636.

4 C. Hijón, P. Español, E. Vanden-Eijnden and R. Delgado-Buscalioni, *Faraday Discuss.* 144 (2010) 301–322.

CI-9) Structure, dynamique et propriétés optiques de molécules nanoconfinées

PORWAL Vishal Kumar^A; **CAROF Antoine**^A; **SEMMEQ Abderrahmane**^A; **INGROSSO Francesca**^A

A) Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques UMR 7019 Université de Lorraine-CNRS, F-54000 Nancy.

Contact : francesca.ingrosso@univ-lorraine.fr

Les modifications apportées aux propriétés de substances comme l'eau confinée à l'échelle nanométrique sont bien connues et dépendent fortement de la nature du confinement¹. Les effets de confinement peuvent aussi entraîner des modifications importantes des propriétés dynamiques, physico-chimiques et de la réactivité des espèces confinées, qui peuvent être exploitées pour un large éventail d'applications². Dans notre groupe, en collaboration avec des expérimentateurs du LCPME à Nancy, et des théoriciens de l'Université de Murcia (Espagne) et de l'ICCOM-CNR (Pisa, Italie) nous nous intéressons à la compréhension, au niveau moléculaire, de systèmes complexes, dans lesquels les espèces nanoconfinées sont entourées par un milieu solvant, et en contact avec des interfaces (surfaces inorganiques, macrocavités biologiques).

Nous présenterons une étude des propriétés vibrationnelles d'acides aminés intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) ainsi que des résultats préliminaires sur les modifications des spectres d'absorption et fluorescence a) d'un bipyridine-diol complexé dans une cyclodextrine et b) d'un complexe Ru-polypyridine dans des LDH. Notre approche se base sur une combinaison de simulations de dynamique moléculaire classique, avec un développement de champs de force ad hoc pour la molécule intercalée, et des calculs quantiques des spectres. Cette approche, appliquée à des propriétés spectrales dépendantes du temps, nous a permis d'obtenir un excellent accord théorie-expérience, et de donner une interprétation d'effets de réorganisation hors-équilibre³. Nos travaux portent sur les questions fondamentales suivantes : est-il possible de démêler le rôle du nanoconfinement de celui de l'interaction molécule-interface/surface ? Comment l'environnement affecte-t-il la structure électronique des molécules ? Quelle est la structure locale de l'eau et quel rôle joue-t-elle dans la modification des propriétés des espèces intercalées/confinées ?

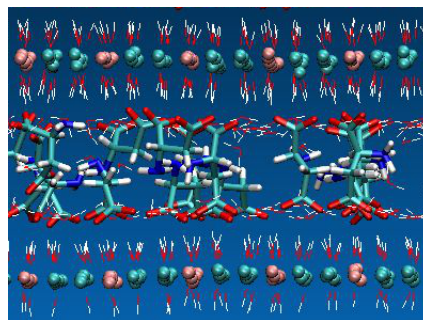
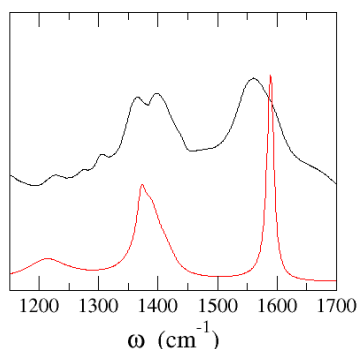


Figure 1. Position des bandes pour le stretch C=O d'anions aspartate intercalés dans un LDH (image à droite).

Courbe rouge : calcul. Courbe noire : expérience (LCPME).

Mots-Clefs : solvatation ; dynamique moléculaire ; spectroscopie ; nanoconfinement.

¹ N. Kastelowitz, V. Molinero, *ACS Nano* (2018), 12, 8234-8239. M.D. Fayer, N.E. Levinger, N. E., *Annu Rev Anal Chem* (2010), 3, 89-107.

² D. Munoz-Santiburcio, D. Marx, (2017). *Chem. Science* (2017), 8, 3444-3452. A.B Grommet, M. Feller, R. Klajn, *Nat. Nanotechnol.* (2020), 15, 256-271.

³ G. Prampolini, F. Ingrosso, A. Segalina, S. Caramori, P. Foggi, M. Pastore, *J. Chem. Theory Comput.* (2019), 15, 1, 529-545. G. Prampolini, F. Ingrosso, J. Cerezo, A. Iagatti, P. Foggi, M. Pastore, *J. Phys. Chem. Lett.* (2019), 10, 2885-2891.

CI-10) Modélisation des spectres d'absorption et d'émission du système bioluminescent de la luciole par des approches QM/MM

NAVIZET Isabelle,^A **BERRAUD-PACHE Romain**,^B **GARCIA-IRIEPA Cristina**,^B **ZEMMOUCHE Madjid**^B

A) MSME, Univ Gustave Eiffel, Univ Paris Est Creteil, CNRS, UMR 8208, F-77454 Marne-la-Vallée, France ; B) MSME, Univ Paris-Est Marne-la-Vallée, CNRS, UMR 8208, F-77454 Marne-la-Vallée, France

Contact : isabelle.navizet@univ-eiffel.fr

Le système émetteur de lumière dans la bioluminescence de la luciole est une molécule appelée oxyluciférine, au sein d'une protéine appelée luciférase, obtenue dans son état excité par l'oxydation d'un substrat, la D-luciférine. Les systèmes bioluminescents sont utilisés comme biomarqueurs comme par exemple pour détecter des cellules cancéreuses.

Le système oxyluciférine-luciférase est un système complexe dont l'état de protonation n'est pas complètement élucidé. La modélisation des spectres d'émission et d'absorption comparés à ceux issus de spectroscopies expérimentales permet de comprendre les facteurs influençant le couleur émise.

Nous présenterons les méthodes utilisées pour permettre de simuler les spectres d'absorption et d'émission du système oxyluciférine-luciférase : établissement d'un champ de force pour une dynamique moléculaire classique dans l'état excité, échantillonnage, calcul de transitions électroniques en prenant compte l'environnement protéique par des méthodes hybrides (QM/MM) et modélisation des spectres par convolution.¹ Ces méthodes seront illustrées sur des systèmes analogues à l'oxyluciférine-luciférase naturelle.^{2,3}

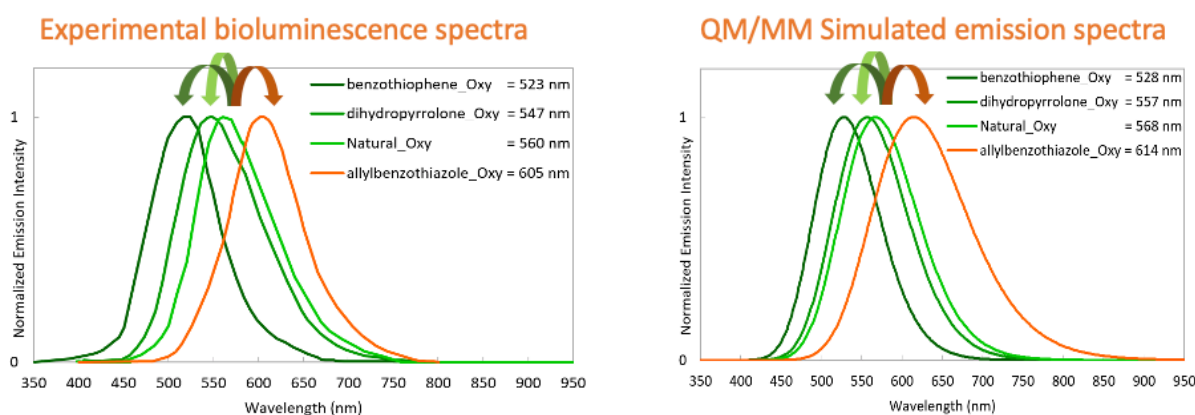


Figure 1. Spectre d'émission de systèmes bioluminescents analogues à l'oxyluciférine-luciférase obtenus expérimentalement et par simulation.²

Mots-Clefs: QM/MM ; spectre d'émission ; états excités ; bioluminescence ; fluorescence

¹ Isabelle Navizet, QM/MM study of bioluminescent systems, in Springer book: QM/MM Studies of Light-responsive Biological System. ISBN (978-3-030-57720-9),2020, <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-57721-6>.

² Zemmouche, M., C. Garcia-Iriepa, I. Navizet, Emission's colour modulation of oxyluciferin synthetic analogues by QM and QM/MM approaches Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22, 82 – 91 <https://doi.org/10.1039/C9CP04687A>

³ García-Iriepa C; Gosset P; Berraud-Pache R; Zemmouche M; Taupier G; Dorkenoo K D; Didier P; Léonard J; Ferré N and Navizet I, Simulation and analysis of the spectroscopic properties of oxyluciferin and its analogues in water, JCTC 2018, 14, 2117-2126 <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01240>

CI-11) Dynamique quantique des réactions d'échange isotopique : exemple de l'ozone

GUILLON Grégoire,^A PRIVAT Erwan,^A HONVAULT Pascal,^A LEPERS Maxence,^A

A) Lab. ICB, Université de Bourgogne/CNRS, 9 av. A. Savary 21078, Dijon, France

Contact: gregoire.guillon@u-bourgogne.fr

Contexte et position du problème : Le dioxygène est la molécule la plus importante de l'atmosphère terrestre, non seulement à l'origine de la vie extra-marine, mais aussi à l'origine de l'ozone qui la protège de 98% des radiations UV du soleil. D'autre part, l'analyse isotopique permet de tracer l'origine des éléments composant certain milieu. L'abondance naturelle en ¹⁶O étant de 99,8%, les molécules O₂ et O₃ formées à partir de cet isotope dominant de façon écrasante, constituant ainsi une référence pour tous les processus impliquant l'oxygène. Contre toute attente, un enrichissement important en ¹⁸O et ¹⁷O, de 10% supérieur à celui prévu statistiquement, indépendant de la masse, a été enregistré dans l'ozone stratosphérique il y a maintenant quatre décennies¹. Bien que reproduit maintes en fois en laboratoire², son explication à partir des premiers principes n'a, jusque-là, jamais été probante. L'ozone provient de la réaction ternaire $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M=N₂ ou O₂) du cycle de Chapman (qui fait aussi intervenir les processus de photodissociation de O₂ et O₃). L'un des deux mécanismes décomposant cette réaction de recombinaison est initié par la réaction d'échange de l'oxygène $O + O_2 \rightarrow O_3^* \rightarrow O_2 + O$. L'étude de cette dernière, et celle du complexe intermédiaire O₃^{*}, est donc fondamentale pour comprendre la formation de O₃.

Méthode : Nous avons utilisé un potentiel *ab initio* de haute qualité³ pour réaliser, dans un formalisme quantique indépendant du temps, la dynamique collisionnelle complète^{4,5} du processus $O + O_2 \rightarrow O_3^* \rightarrow O_2 + O$.

Résultats : Nous présenterons les sections efficaces, les constantes de vitesse de la réaction $O + O_2$ et les temps de vie du complexe O₃^{*}. Nous discuterons les effets isotopiques observés, l'importance des symétries de spin et le spectre des états métastables susceptibles de conduire à la formation de O₃.

Mots-Clefs: collisions, oxygène, ozone, isotopes

1 K. Mauersberger *Geophys. Res. Lett.* **8** (1981) 935-937

2 M. H. Thiemens, J. E. Heidenrich, III *Science* **219** (1983) 1073-1075

3 V. Tyuterev, R. Kochanov, A. Campargue, S. Kassı, D. Mondelain, A. Barbe, E. Starikova, M. R. DeBacker, P. G. Szalay, S. Tashkun *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 143002-1-4

4 G. Guillon, P. Honvault, R. Kochanov, V. Tyuterev *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 1931-1936

5 E. Privat, G. Guillon, P. Honvault *J. Chem. Phys.* **154** (2021) 104303-1-9

CI-12) Interaction de H et de O atomique avec un hydrocarbure aromatique polycyclique neutre ou ionisé

Morisset Sabine,^A Rougeau Nathalie,^A

A) Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay ISMO UMR 8244 Université Paris-Saclay ; Orsay

Contact: sabine.morisset@universite-paris-saclay.fr

Dans le milieu interstellaire (MIS), les grains de poussières servent de catalyseur à la réaction de formation de molécules telle que H₂, OH ... Selon les conditions, ces grains peuvent être carbonés, silicatés nus ou recouvert de glaces... Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont connus pour être des réservoirs à carbone dans le MIS. Nous avons donc choisi d'étudier les interactions entre un atome H ou O avec un petit HAP : le coronène (C₂₄H₁₂) neutre ou ionisé. Ces études ont pour but de comprendre les mécanismes d'addition, d'isomérisation et de fragmentations des HAP. Lors de l'étude de l'interaction de O (³P) avec le coronène (1) , nous avons montré qu'il existe une voie qui implique des barrières faibles pouvant mener de l'addition de O à la fragmentation du coronène : la molécule de kétène pouvant ainsi être formée. Dans cet exposé je présenterai des résultats expérimentaux et théoriques sur ce système. Dans une deuxième partie, je parlerai de l'hydrogénation successive du cation de coronène. Je présenterai les premiers résultats Monte Carlo Cinétique (KMC) en fonction des sites et des barrières à l'addition.

(1) F. Dulieu, S. Morisset, A. S Ibrahim Mohamed, L. Boschman, S. Cazaux, D. Billy, S. Baouche, N. Rougeau Molecular Astrophysics, 2019, 17, 100054

Mots-Clefs: interaction atome avec HAP, énergies d'adsorption, barrière à l'addition, addition, isomérisation, fragmentation

CI-13) Explosion coulombienne d'une molécule de dialcalin sur nanogoutte d'hélium superfluide

GARCÍA ALFONSO Ernesto,^A BARRANCO Manuel;^{A,B} PI Martí^B HALBERSTADT Nadine^A

A) *Labobratore des Collisions, Agrégats et Réactivité (LCAR), Université Toulouse 3 et CNRS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France; B) Departament FQA, Facultat de Física, Universitat de Barcelona. Diagonal 645, 08028 Barcelona, Espagne; C) Institute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Barcelona, Espagne*

Contact: Nadine.Halberstadt@irsamc.ups-tlse.fr

L'explosion coulombienne peut être utilisée pour déterminer la configuration initiale d'un objet ou d'une molécule complexe. Elle a été utilisée par Kristensen et al.¹ pour déterminer dans quel état électronique étaient formées les molécules de dialcalin en surface d'une nanogoutte d'hélium superfluide : singulet ($X^1\Sigma_g^+$) ou triplet ($a^3\Sigma_u^+$). Les nanogouttes d'hélium étudiées expérimentalement comportent de 500 à plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes ^4He , et même plus dans une configuration plus récente conçue pour détecter des tourbillons (vortex) quantiques. Elles présentent à la fois un intérêt fondamental (superfluidité en taille finie) et des perspectives d'applications originales grâce à leurs propriétés exceptionnelles: milieu liquide à 0.4 K, superfluide (friction nulle, conductivité thermique anormalement élevée), interaction chimique très faible avec le « soluté »... et capacité à capter pratiquement n'importe quel « dopant ».

Contrairement à la plupart des autres atomes qui se stabilisent au centre de la nanogoutte, les alcalins se localisent dans une déformation en cuvette à la surface, du fait de leur orbitale de valence relativement diffuse (l'interaction électron-hélium étant répulsive). Jusqu'à très récemment, on pensait que la formation de molécules conduisait principalement aux dialcalines dans leur état triplet, parce que la formation de l'état singulet dégage beaucoup plus d'énergie et détruit la nanogoutte d'hélium. L'expérience de Kristensen et al.¹ a réexaminé la question, en induisant une explosion coulombienne par laser intense femtoseconde pour étudier la proportion de molécules formées dans leur état singulet ou triplet.

Nous avons utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité d'hélium² pour simuler la dynamique des ions après double ionisation de molécules de dialcalins dans chacun des deux états, et comparé les résultats aux expériences. Nos résultats montrent que l'effet de l'hélium sur les résultats de l'explosion coulombienne (direction des vecteurs vitesse et énergie cinétique des ions) est très modérée, validant ainsi les résultats expérimentaux.

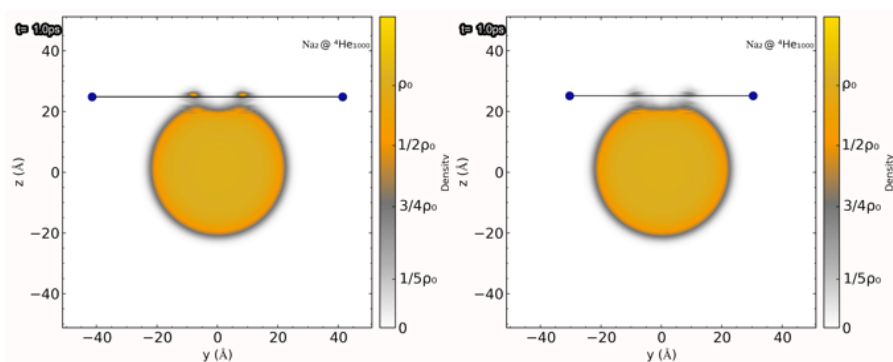


Figure 1. Na_2^{++} après 1 ps de dynamique suite à la double ionisation de l'état singulet (à gauche) ou triplet (à droite).

Mots-Clefs: explosion coulombienne ; nanogouttes d'hélium superfluides ; dynamique moléculaire ; environnement quantique ; He-TDDFT

¹ H. H. Kristensen, L. Kranabetter, C. A. Schouder, C. Stapper, J. Arlt, M. Mudrich et Henrik Stapelfeldt, *arXiv* (2022) 2111.12540v2.

² F. Ancilotto, M. Barranco, F. Coppens, J. Eloranta, N. Halberstadt, A. Hernando, D. Mateo, and M. Pi, *Int. Rev. Phys. Chem.* (2017) 36, 621.

CI-14) Génération d'états hélicoïdaux - Rupture des symétries et principe de Curie.

SABALOT-CUZZUBBO Julia,^{A,B} CRESSON Jacky^B, BÉGUÉ Didier,^A

A) Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5242, Pau, France. B) Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, LMAP, Laboratoire de Mathématiques Appliquées, UMR 5142, Pau, France.

Contact: didier.begue@univ-pau.fr,

Nous avons récemment cherché à montrer le lien pouvant exister entre la géométrie de systèmes moléculaires et l'information orbitalaire¹ Nous nous sommes intéressés à titre d'exemples à de nombreux systèmes pour la plupart carbonés et potentiellement aromatiques. Dans ces études nous nous sommes penchés en particulier sur des systèmes linéaires de type [n]-cumulènes qui présentent la curiosité de posséder des orbitales hélicoïdales². Nous avons principalement établi les critères d'apparition de ce type d'hélices en particulier en fonction de la symétrie moléculaire³. Nous discuterons également dans cet exposé du fait que la chiralité joue un rôle important dans ce contexte tout en revenant sur un argument physique général appelé le principe de Curie.

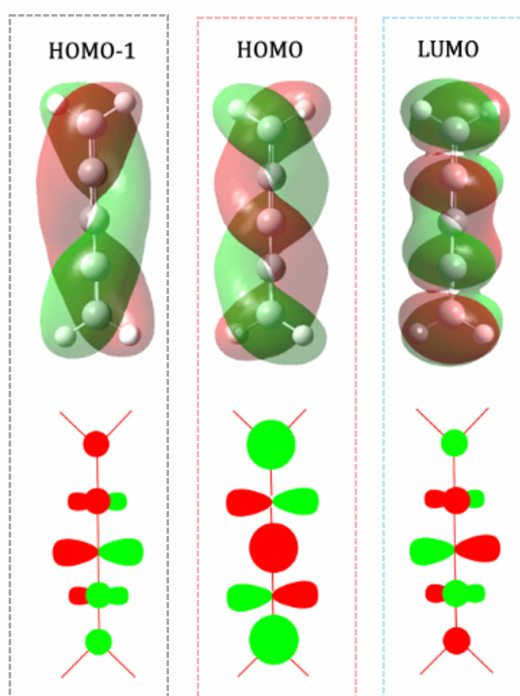


Fig. 1. OM CASPT2(8:10)/6-311G(d,p) du système [4]-cumulène dans son état fondamental

Mots-Clefs: électrohélicité, [n]-cumulènes, Hückel

¹ M. Garner, R. Hoffmann, S. Rettrup, and G. Solomon, "Coarcate and möbius: the helical orbitals of allene and other cumulenes," ACS Central Science 4, 688–700 (2018).

² S. Gunasekaran and L. Venkataraman, "Tight-binding analysis of helical states in carbyne," The Journal of Chemical Physics 153, 124304 (2020).

³ Julia Sabalot-Cuzzubbo, Didier Bégué, Jacky Cresson. Generation of Helical States -Breaking of Symmetries, Curie's Principle, and Excited States. 2021. (hal-03360966).

CI-15) Spectroscopie et dynamique de systèmes moléculaires sous rayonnement ionisant

HOCHLAF Majdi^A

A) U. Gustave Eiffel, COSYS/LISIS, 5 Bd Descartes 77454, Champs-sur-Marne, France.

Contact: majdi.hochlaf@univ-eiffel.fr

L'étude de la structure, de la spectroscopie et de la dynamique des espèces neutres et cationiques des systèmes moléculaires de taille moyenne est importante pour comprendre la physico-chimie des milieux biologiques, atmosphériques et astrophysiques. De tels composés correspondent, par exemple, aux bases de l'ADN, aux acides aminés, à leurs analogues, aux produits de combustion et aux espèces atmosphériques. Ils peuvent posséder de nombreux tautomères, rotamères et isomères proches en énergie. La caractérisation expérimentale d'une forme unique est difficile. À cette fin, nous utilisons des expériences basées sur la photoionisation par synchrotron VUV combinées à des calculs ab initio avancés.

Expérimentalement, nous utilisons la lumière VUV émise par la ligne de lumière DESIRS du synchrotron SOLEIL couplée au spectromètre double imagerie photoélectron photoion en coïncidence (i2PEPICO) DELICIOUS3¹. Les coïncidences permettent de filtrer les images de photoélectrons en fonction de la masse et de l'énergie cinétique des ions de manière multiplex. Le traitement de telles images de photoélectrons en fonction de l'énergie des photons conduit aux spectres photoélectroniques de seuil des masses sélectionnées². Théoriquement, les structures et l'énergétique des systèmes moléculaires neutres et cationiques sont déterminées à l'aide de schémas composites combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité et des méthodes post-Hartree-Fock. Nous traitons également ces espèces dans leurs états électroniques excités en utilisant des méthodes d'interaction de configuration³. Ensuite, nous utilisons les résultats théoriques pour interpréter les spectres expérimentaux, ainsi que la dynamique de fragmentation de l'ion ainsi formé.

Notre approche théorique et expérimentale peut être appliquée à plusieurs entités moléculaires de taille moyenne présentant une forte densité d'états électroniques et/ou d'isomères et/ou de tautomères. En somme, nous avons établi une manière équivoque pour caractériser les molécules neutres avant la photoionisation. En outre, nous dérivons un ensemble de données thermodynamiques spécifiques à chaque tautomère/isomère/rotamère en phase gazeuse telles que les énergies d'ionisation adiabatique, énergies de liaison. Plusieurs exemples seront présentés^{4,5}.

Ce travail est un projet collaboratif de longue durée impliquant des collègues du Synchrotron SOLEIL, du CNRS, du CEA, de l'U. Paris Saclay, de l'U. Sorbonne, de l'U. PE Créteil, de l'U. Gustave Eiffel, de l'U. Lorraine, de l'U. King Saud, de l'U. City Hong Kong, Académie chinoise des sciences et U. Tunis.

Mots-Clefs: Calcula ab initio, cations moléculaires, données thermodynamiques, photoionisation VUV.

¹ <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS>

² J. C. Pouilly et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3566 (2010).

³ M. Hochlaf. "Advances in spectroscopy and dynamics of small and medium sized molecules and clusters". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 21236 (2017).

⁴ Z. Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16596 (2016).

⁵ M. Jarraya et al. *Faraday Discuss.*, (2022), in press.

CI-16) Modéliser les observables spectroscopiques pour mieux comprendre les métalloenzymes à cuivre

GOMEZ-PINEIRO Rogelio J.,^A DROSOU Maria,^B PANTAZIS Dimitrios A.,^B ORIO Maylis^A

A) *iSm2*, Aix Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Marseille, France;

B) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim an der Ruhr, Germany;

Contact : maylis.orio@univ-amu.fr

Les monoxygénases polysaccharides lytiques (LPMO) sont des enzymes de cuivre qui participent à la dégradation des polysaccharides récalcitrants tels que la cellulose ou la chitine. Une condition préalable à la compréhension de leur structure et de leur fonction est l'interprétation fiable, à l'échelle atomique, des données de spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) du centre à cuivre présent dans le site actif. Parmi les diverses familles de LPMO rapportées dans la littérature, l'enzyme *PIAA10* présente une phénoménologie spectroscopique intrigante qui semble fonction des conditions de pH dans lesquelles elle est étudiée. Nous avons combiné outils expérimentaux et méthodes théoriques pour découvrir l'origine structurelle de ces signaux RPE et rationaliser les observations expérimentales. Étant donné que le calcul précis des paramètres de spectroscopie RPE de centres à cuivre reste une tâche difficile pour la chimie quantique, nous abordons d'abord ce problème via des études de calibration approfondies portant sur une série de complexes mononucléaires à cuivre. Ces investigations nous ont permis de définir une méthode de calcul qui permet d'obtenir une prédiction très précise et fiable des paramètres de spectroscopie RPE.^{1,2} Nous avons ensuite construit des modèles du site actif de la LPMO *PIAA10* en considérant toutes les parties de la matrice protéique entourant le centre à cuivre et en incluant les caractéristiques de la seconde sphère de coordination du métal. La comparaison des paramètres de spectroscopie RPE expérimentaux avec ceux issus des modélisations nous ont permis d'identifier les éléments structuraux du site actif à l'origine de la variation du signal RPE observé expérimentalement (Figure 1). Notre approche fournit ainsi un cadre solide pour établir des corrélations entre les caractéristiques structurales et les informations spectroscopiques sur les enzymes LPMO. Notre stratégie sera applicable dans un contexte plus général pour la prédiction des paramètres RPE des métalloenzymes contenant du cuivre.³

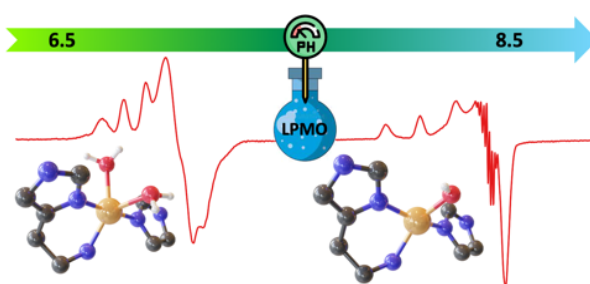


Figure 1. Corrélation magnéto-structurale pour la compréhension de l'enzyme LPMO *PIAA10*.

Mots-Clefs: DFT, spectroscopie RPE, enzyme.

¹ R. J. Gómez-Piñeiro, D. A. Pantazis, and M. Orio, *Chem. Phys. Chem.* 21 (2020) 2667-2679.

² M. Drosou, C.A. Mitsopoulou, M. Orio, and D. A. Pantazis, *Magnetochemistry* 8 (2022) 36.

³ R. J. Gómez-Piñeiro, M. Drosou, C. Decroos, A. J. Simaan, D.A. Pantazis, and M. Orio, *Inorg. Chem.* (2022).

CI-17) Mécanismes de photo-isomérisation de photochromes dérivés du dihydropyrène

LOGNON Elise,^A SARKAR Rudraditya,^A HEITZ Marie-Catherine,^A BOGGIO-PASQUA Martial^A

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, FERMI, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France

Contact: martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr

Les photochromes de type dihydropyrène (DHP) appartiennent à une famille de photocommutateurs présentant un photochromisme négatif : la forme stable fermée (DHP) peut être isomérisée en sa forme métastable ouverte cyclophanediène (CPD) par irradiation dans le domaine visible ($\lambda = 470$ nm), la réaction inverse de cyclisation CPD→DHP étant déclenchée soit photochimiquement par irradiation dans le domaine ultra-violet, soit thermiquement (Figure 1).¹

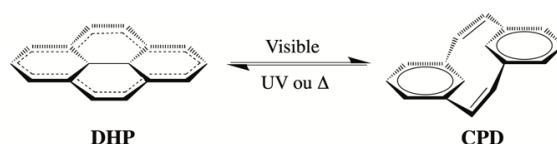


Figure 1. Illustration du couple photochromique dihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD).

Le mécanisme de photo-isomérisation met en jeu de multiples états électroniques couplés de nature variée rendant toute étude théorique délicate. Les résultats d'une étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps et à retournement de spin (SF-TDDFT)² seront présentés. Ils permettent notamment de rendre compte de la faible efficacité intrinsèque de photo-isomérisation du DHP en CPD pour le système non-substitué. Des dérivés plus performants ont récemment été synthétisés (Figure 2).^{3,4} Outre leur meilleur rendement quantique de photo-isomérisation DHP→CPD observé sous irradiation à plus grande longueur d'onde ($\lambda = 660$ nm), ces dérivés permettent également de photosensibiliser l'oxygène et de stocker de l'oxygène singulet sous forme d'endopéroxyde, rendant ces systèmes intéressants pour des applications médicales. La contribution des calculs théoriques à l'étude de ces systèmes sera discutée.

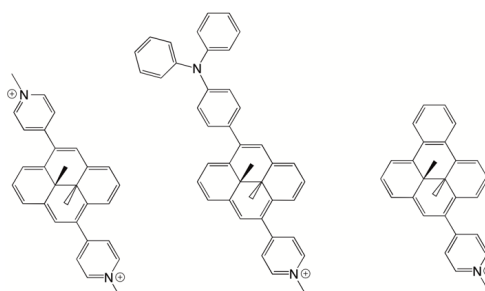


Figure 2. Illustration de dérivés du dihydropyrène.

Mots-Clefs: Etats excités • Photochimie • Intersections Coniques

¹ R. G. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 2695–2703.

² Y. Shao, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4807–4818.

³ D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochet, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, and G. Royal, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 455–467.

⁴ Z. Ziani, F. Loiseau, E. Lognon, M. Boggio-Pasqua, C. Philouze, S. Cobo, and G. Royal, *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 16642–16653.

CI-18) From photochemistry to attochemistry: Insights from dynamics and spectroscopy simulations

VACHER Morgane^A

A) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France.

Contact: morgane.vacher@univ-nantes.fr

Computer simulations are a key complement to experiments in the laboratory, providing much greater details of a molecular process than can be observed experimentally. For instance, ab initio molecular dynamics simulations are often key to the understanding of the mechanism, rate and yield of chemical reactions. In this talk, I will present simulations of photochemical and attochemical reactions induced, for instance, upon photo-excitation of azobenzene (Figure 1, left) and ionization of benzene derivatives [1,2,3]. I will also show how high harmonic generation spectroscopy and X-ray spectroscopy (Figure 1, right) can be used to probe the coupled electron-nuclear dynamics in such chemical reactions [3,4,5].

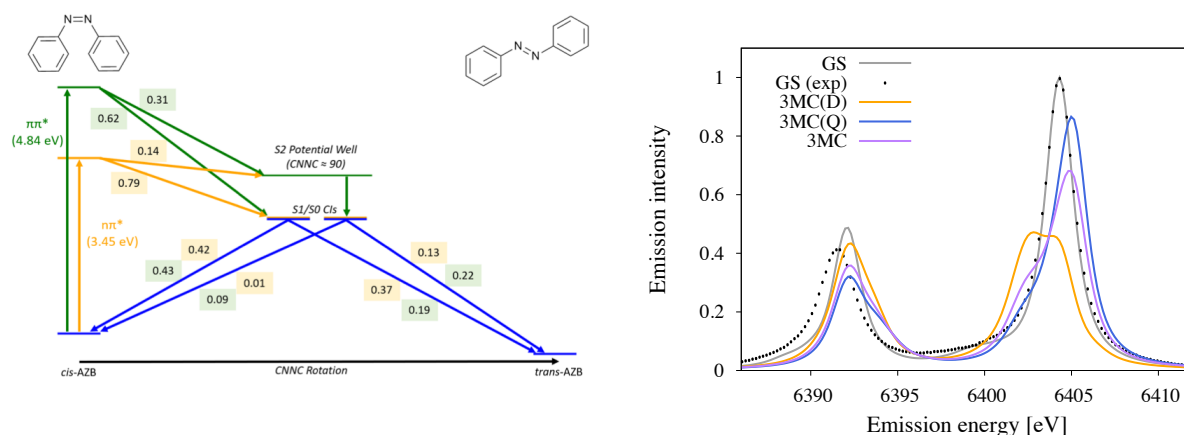


Figure 1. (Left) Major relaxation pathways in the cis \rightarrow trans photoisomerization of azobenzene; (Right) $K\alpha$ emission spectra of different electronic states of an iron photosensitizer.

- [1] I. C. D. Merritt, D. Jacquemin and M. Vacher, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 8404-8415 (2021).
- [2] I. C. D. Merritt, D. Jacquemin and M. Vacher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 19155 (2021).
- [3] D. R. Austin, A. S. Johnson, F. McGrath, D. Wood, L. Miseikis, T. Siegel, P. Hawkins, A. Harvey, Z. Mašín, S. Patchkovskii, M. Vacher, et al, *Scientific reports* **11**, 2485 (2021).
- [4] K. Kunnus, M. Vacher, et al, *Nature Comm.* **11**, 634 (2020).
- [5] M. Vacher, K. Kunnus, M. G. Delcey, K. J. Gaffney and M. Lundberg, *Struct. Dyn.* **7**, 044102 (2020).

CI-19) Dynamique photo-induite ultrarapide dans des complexes de métaux de transition

GINDENSPERGER Etienne

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg UMR7177, Université de Strasbourg - CNRS

Contact: egindensperger@unistra.fr

Les complexes de métaux de transition sont des molécules fascinantes. Leurs spectres sont caractérisés par des états excités de basse énergie de nature diverse : transitions intra-ligand, centrées sur le métal ou encore impliquant un transfert de charge du métal vers le ligand... De plus, le couplage spin-orbite ne peut être négligé et des états de multiplicité de spin différente participent à la dynamique des états excités.

Il est connu que l'échelle de temps de croisement intersystème n'est pas corrélée à la force du couplage spin-orbite.^{1,2} Dans cette présentation, nous discuterons du mécanisme spin-vibronique conduisant à un croisement intersystème ultrarapide et à une conversion interne dans une série de complexes Re(I).^{3,4} La comparaison avec des analogues de premier rang de Mn(I) permettra de mieux comprendre le rôle du centre métallique dans la dynamique photo-induite.⁵

Mots-Clefs: Photochimie, photophysique, dynamique quantique, métaux de transition

¹ M. Chergui. (2015). *Acc. Chem. Res.* 48, 801.

² T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, and C. M. Marian. (2018). *Chem. Rev.* 118, 6975–7025.

³ J. Eng, C. Gourlaouen, E. Gindensperger and C. Daniel. (2015). *Acc. Chem. Res.* 48, 809.

⁴ M. Fumanal, E. Gindensperger and C. Daniel. (2018). *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 5189–5195.

⁵ M. Fumanal, C. Daniel and E. Gindensperger (2021). *J. Chem. Phys.* 154, 154102.

CI-20)- Divalent cations in biological systems: should we trust simulations?

DUBOUÉ-DIJON Elise

*Laboratoire de Biochimie Théorique, Institut de Biologie Physico-Chimique,
13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

Contact: duboue-dijon@ibpc.fr

Ion–biomolecule interactions play a central role in a number of fundamental biological processes, from calcium signaling to Mg²⁺-dependent activity of ribozymes. Molecular level understanding of these key processes requires to characterize the interaction between biomolecules and divalent cations, which is both an experimental and computational challenge. Indeed, only limited reference experimental data are available, and standard biomolecular simulations using non-polarizable force fields suffer from severe overbinding artifacts, especially with divalent cations such as Ca²⁺ and Mg²⁺.

Different solutions have been suggested to solve this problem, with either explicit or implicit description of electronic polarization. Our strategy is to develop a scaled charge description of ions and charged biomolecular groups, which takes into account electronic polarization in a mean field way.^{1,2} This approach is demonstrated on small model systems, where simulation results can be directly compared to experimental data and to explicitly polarizable force fields. We show that it successfully improves ion-binding properties to model carboxylate³ and phosphate groups,⁴ and also allows a more accurate description of salt bridges.⁵ This method thus opens the way to large-scale, accurate, and computationally cheap simulations of divalent cation containing biosystems. Finally, we discuss the sampling challenges encountered to properly describe the impact of cations on biochemical reactivity, in the context of ribozyme catalysis.

Mots-Clefs: Molecular Dynamics ; Biological Systems ; Cations ; Force fields

-
- 1 I. Leontyev, A. Stuchebrukhov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 2613.
 - 2 E. Duboué-Dijon, M. Javainainen, P. Delcroix, P. Jungwirth, H. Martinez-Seara *J. Chem. Phys.*, 153, (2020) 050901
 - 3 D. Mendes de Oliveira, S.R. Zukowski, V. Palivec, J. Hénin, H. Martinez-Seara, D. Ben-Amotz, P. Jungwirth, E. Duboué-Dijon, *PCCP*, 22 (2020) 24014-24027
 - 4 J. Puyo, M. Juillé, J. Hénin, C. Clavaguéra, E. Duboué-Dijon, *ChemRxiv* (2022) doi:10.26434/chemrxiv-2022-cjqqb-v2
 - 5 PE Mason, P Jungwirth, E Duboué-Dijon, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10 (2019) 3254-3259

CI-21) Molecular dynamics investigation of non-Fickian effects on desorption from source rocks' organic matter

WALCZAK Katarzyna^A; LEYSSALE Jean-Marc^B; OBLIGER Amaël^B

A) Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, Univ. de Pau et des Pays de l'Adour-E2S, Total, CNRS, UMR 5150, F-64000 Pau, France;

B) Institut des Sciences Moléculaires, Univ. de Bordeaux, CNRS, UMR 5255, F-33400 Talence, France.

Contact: amael.obliger@u-bordeaux.fr

Shale-gas recovery from unconventional reservoirs is a very slow process that exhibits "anomalous" behaviour at large scales such as non-Fickian productivity declines¹ (i.e. the recovery curves evolve at early times as t^a with $a < 0.5$). Such non-Fickian behaviors have also been observed experimentally on methane desorption from coal samples². Recent numerical studies, focusing on the microporosity of the organic matter called kerogen (where the hydrocarbons are produced and trapped during maturation), has been carried out to elucidate transport properties^{3,4,5} using various atomistic reconstructions of kerogens' microporosity and by neglecting or not the effects of flexibility of the microporous carbon structures that can lead to important swelling due to fluid adsorption. Despite those results, the underlying quasi-stationary assumption usually made to upscale the obtained transport properties imposes a Fickian desorption regime in contrast with the observations.

By using Non Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD) we show that the kinetics of desorption from an amorphous microporous structure lead to non-Fickian effects similar to those observed on the fields and in experiments. We highlight that the general scaling (t^a) for the early regime of the recovery curve might not be unique as the exponent a depends on the time domain we focus on and that this exponent depends on the rigidity of the carbon microstructure while always remaining below 0.5 as observed. By confronting the NEMD results with a Fickian diffusion model solved numerically we show that the Fickian desorption regime ($a = 0.5$) is very robust, *e.g.*, a concentration dependent diffusion coefficient still lead to a Fickian desorption regime. By investigating the equilibrium mechanism of diffusion we suggest a qualitative explanation of the non-Fickian effects revealed by NEMD, thus shedding light on observations made on the fields and in experiments.

Mots-Clefs: Desorption kinetics, non-Fickian effects, microporous media, Molecular dynamics.

¹ Monteiro *et al.*, *PNAS*, 109 (50), 20309–20313, (2012).

² Kang *et al.*, *AIP Advances* 5, 127119-6, (2015).

³ J. Collell *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 119(39):22587–95, (2015).

⁴ A. Obliger *et al.*, *Langmuir*, 34(45):13766–80, (2018).

⁵ A. Obliger *et al.*, *Journal of Physical Chemistry B*, 123(26):5635–5640, (2019).

Communications Orales

CO-1) Quels ingrédients pour un supraconducteur à haute température ?

NOVOA Trinidad,^A CONTRERAS-GARCÍA Julia^A

A) Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université CNRS, 4 pl Jussieu, Paris, France

Contact: trinidad.novoa_aguirre@sorbonne-universite.fr

Les supraconducteurs à base d'hydrogène ont ouvert la possibilité d'une supraconductivité à température ambiante, que les physiciens recherchaient depuis près d'un siècle. Même si ces matériaux existent à des pressions très élevées, il semble que la pression chimique puisse contribuer à les abaisser, et ils restent donc de très bons candidats pour de futures applications technologiques. L'un des grands défis qui reste à relever est de pouvoir prédire, de manière efficace, quels matériaux à base d'hydrogène sont supraconducteurs, et à quelle température. Dans cet exposé, nous présenterons la dite « valeur de réseau », une quantité qui décrit la délocalisation des électrons dans un réseau cristallin, qui s'avère être en corrélation avec la température critique des supraconducteurs à base d'hydrogène, pour un ensemble de plus de cent systèmes,¹ cf. Fig. 1. De cette façon, nous sommes en mesure de prédire la température critique avec une précision de 60 K, avec une réduction considérable des temps de calcul lorsque nous comparons avec d'autres méthodes qui incluent l'évaluation des modes des phonons et de la constante de couplage. Nous présentons l'implémentation de cette méthode dans le programme TcESTIME, qui utilise des techniques de réseaux complexes pour étudier la topologie de la fonction de localisation électronique (ELF)² afin de déterminer la valeur de réseau. Enfin, les premières idées sur la relation physique entre les deux quantités sont esquissées, à travers l'étude de la délocalisation de la fonction d'onde des paires de Cooper dans l'espace réel.

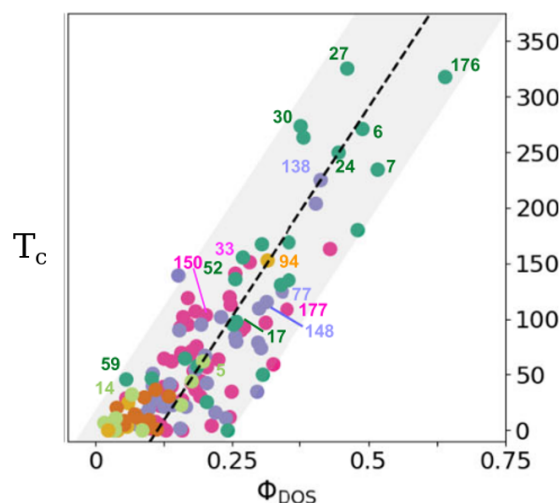


Figure 1. Température critique, T_c en fonction de $\Phi_{\text{DOS}} = \phi H_f \sqrt[3]{H_{\text{DOS}}}$, avec ϕ la valeur de réseau, H_f la fraction d'hydrogène dans la cellule unitaire, et H_{DOS} la densité d'états (DOS) projetée sur les orbitaux correspondant à l'hydrogène. Réimprimé de F. Belli et al., Nat. Comm. 12, 5381 (2021).

Mots-Clefs: supraconductivité, haute-pression, ELF, topologie

[1] F. Belli, T. Novoa, J. Contreras-Garcia, I. Errea, "Strong correlation between electronic bonding network and critical temperature in hydrogen-based superconductors", Nature Communications 12, 5381 (2021).

[2] J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, J.M. Recio, B. Silvi, "A quantum chemical interpretation of compressibility in solids", J. Chem. Theory Comput. 5, 2108-2114 (2009).

CO-2) Etude de propriétés de nanoparticules coeur/coquille hautement énergétiques par dynamique moléculaire classique

MIRADJI Faoulat,^A **SPITZER Denis**,^B **PINEAU Nicolas**,^{A,,C}

A) CEA/DAM/DIF, Bruyères-le-Châtel, 91278 Arpajon, France.

B) Laboratoire NS3E, UMR 3208 ISL-CNRS-UNISTRA, St Louis, France.

C) Laboratoire Matière sous Conditions Extrêmes, Université Paris-Saclay, Orsay, France ;

Contact: faoulat.miradji@cea.fr

Le processus **Spray Flash Evaporation (SFE)** ¹. a conduit récemment à la formation de nouvelles nanoparticules d'hexolite de type **coeur/coquille**. La détonation de ces dernières conduit à l'obtention de nanodiamants de très petite taille, aux propriétés recherchées pour les applications en électronique et bio-ingénierie. Il a été démontré que la production de ces nanodiamants était influencée par la **taille, le ratio et les propriétés aux interfaces des particules coeur/coquille**. Afin de maîtriser ces paramètres, la compréhension des propriétés des systèmes hétérogènes coeur/coquille ainsi que les mécanismes menant à leur formation est cruciale.

De part l'instabilité thermique des nanoparticules d'hexolite coeur/coquille, les études de caractérisation expérimentales restent délicates. De ce fait une approche théorique complémentaire est proposée pour élucider les propriétés de ces systèmes à l'ambiante et sous conditions extrêmes, **par calculs de dynamique moléculaire classique**, avec le code STAMP développé au CEA/DAM/DIF ².

Dans cette présentation, **les propriétés structurales et thermodynamiques à l'ambiante des systèmes coeur/coquille**, avec variation de leur taille, ratio, ainsi que les caractéristiques de leurs interfaces (courbes et planes) est discutée, au regard des observations expérimentales. Finalement, un **mécanisme de formation** partant des gouttelettes du processus SFE est proposée.

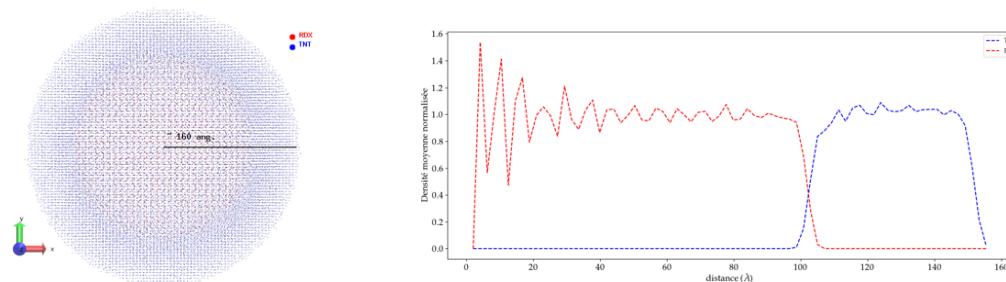


Figure 1. Structure et distribution radiale de la densité moyenne d'une nanoparticule coeur/coquille RDX/TNT sous conditions ambiantes,

Mots-Clefs: Matériaux et propriétés, Interfaces, Thermodynamique

¹ T. Deckert-Gaudig et al., *ChemPhysChem* 18 (2017) 175–178,

² N. Pineau et al., STAMP (Simulation Temporelle Atomique-Moléculaire Massivement Parallélisée), Copyright (C) CEA/DAM/DIF 2000-2020.

CO-3) Relation Structure-propriété dans des nanocomposites : applications aux matériaux pour le pneumatique

Ghesquiere Pierre^A, Malicki Nicolas^A, Dulong Florian, Hermange Corentin, Couty Marc^A

Merci de souligner la personne qui présentera les résultats.

A) Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23 Place des Carmes-Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand

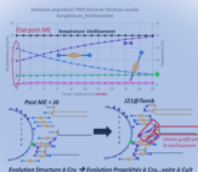
Contact: pierre.ghesquiere@micelin.com

L'innovation dans le domaine des pneumatiques est une préoccupation majeure pour proposer des matériaux toujours plus performants tout en limitant la consommation de carburant et les émissions de CO₂. Dans ce contexte, le contrôle et la compréhension des phénomènes qui régissent la structure des matériaux de type élastomères renforcés par des charges nanométriques (silice ou noir de carbone) sont des enjeux cruciaux pour optimiser les propriétés macroscopiques des composites correspondant.

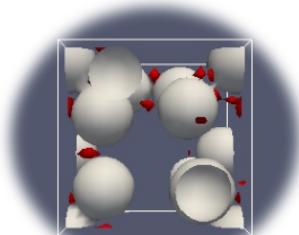
Pour atteindre ces objectifs, nous avons développé en interne un chaînage de logiciels de simulation MICHELIN à l'échelle mésoscopique pour prédire les propriétés mécaniques élémentaires (rhéologie et propriétés dynamiques) des nanocomposites à partir des variables de structure identifiées dans un travail expérimental. Une première brique utilise un population-balanced model¹ pour décrire l'évolution de la macrostructure du polymère, de la dispersion et distribution des charges renforçantes jusqu'à l'étape nano-métrique, et la réactivité de l'agent de couplage polymère-charge. Une deuxième brique, est un code de dynamique moléculaire gros-grains² qui permet de prédire le module de relaxation du matériau à partir de la dynamique des enchevêtrements du polymère au sein du nanocomposite et de calculer l'interaction effective médiée par la matrice sur les nanoparticules donc de prédire l'organisation 3D des nano-objets au sein du matériau. Une troisième brique vise enfin à simuler une structure réaliste du réseau de charges renforçantes, et d'utiliser le potentiel d'interaction précédemment décrit pour simuler les propriétés physiques, mécaniques et dynamiques du système³.

Nous présenterons comment nous pouvons décrire les propriétés mécaniques et rhéologiques de ces systèmes à partir du couple formulation/procédé, par le biais d'une compréhension de la structure du système et d'une modélisation multi-échelles.

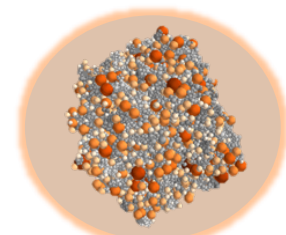
COFRA



SLIPLINK



MESOSCOPE



Mots-Clefs: Elastomères renforcés, Population-Balanced Model, Coarse-Grained Molecular Dynamics

¹ D. Ramkrishna, 'Population balance modeling: Current status and future prospects', Annual review of Chemical and Biomolecular Engineering, 5, p123-146, 2014

² D. Del Biondo, E. M. Masnada, S. Merabia, M. Couty, and J-L. Barrat (2013) Numerical study of a slip-link model for polymer melts and nanocomposites J Chem Phys. 138, 194902.

³ Yang Wang, Gaëtan Maurel, Marc Couty, François Detcheverry, and Samy Merabia, Implicit Medium Model for Fractal Aggregate Polymer Nanocomposites: Linear Viscoelastic Properties, Macromolecules 2019 52 (5), 2021-2032

CO-4) Calcul des excitations de basse énergie dans les systèmes fortement corrélés : RelaxSE

REBOLINI Elisa^A LEPETIT Marie-Bernadette^{A,B}

A) Institut Laue Langevin, 71 av. des Martyrs, Grenoble ; B) Institut Néel, CNRS UPR 2940, 25 av. des Martyrs, Grenoble, France.

Contact : rebolini@ill.fr

Les systèmes fortement corrélés sont caractérisés par le fait que leurs propriétés de basse énergie ne sont pas dominées par les effets de délocalisation dus à leur énergie cinétique, mais par les effets de la répulsion coulombienne entre les électrons. Il en résulte qu'ils ne peuvent pas être décrits, même de manière qualitative, par une fonction d'onde mono-déterminante. De ce fait, les méthodes basées sur une telle description (HF, DFT) rencontrent des difficultés pour décrire correctement tant leur état fondamental que leurs états excités de basse énergie. En effet, ces derniers sont en général de type magnétique, au sens où ils ne peuvent pas être qualitativement décrits comme des transferts de charge ou des modifications de la densité électronique, mais comme une modification de l'état de spin (ordre de spin entre différents atomes magnétiques) associé à une densité électronique essentiellement inchangée.

Le calcul précis de ce type d'excitations nécessite des méthodes spécifiquement dédiées. Pour cela la méthode CAS+DDCI¹ a fait ses preuves depuis de nombreuses années pour les systèmes à faible nombre d'orbitales magnétiques par atome. Lorsque le nombre d'orbitales magnétiques par atome augmente, il est nécessaire de s'en remettre à la méthode SAS+S² développée dans notre groupe. Après une brève introduction sur les effets à prendre en compte pour correctement représenter les excitations magnétiques, nous présenterons le nouveau code RelaxSE³ que nous venons de développer pour traiter ce type de d'excitations.

Mots-Clefs : corrélation forte, magnétisme, implémentation

¹ J. Miralles, J. P. Daudey and R. Caballol, Chem. Phys. Lett., 198, 555, (1992) ; V. M. Garcia et al., Chem. Phys. Lett., 238, 222 (1995) ; Garcia, V. M., Reguero, M. and Caballol, R., Theor. Chem. Acc., 98, 50, (1997).

² A. Gellé, J. Varignon and M.-B. Lepetit, EPL, 88, 37003 (2009)

³ Elisa Rebolini and Marie-Bernadette Lepetit, J. Chem. Phys., 154, 164116 (2021)

CO-5) Anions dipolaires et faiblement liés : que peut faire la DFT ?

THIAM Guillaume,^A **RABILLOUD Franck**,^A

A) Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, 10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne CEDEX, France
Contact: guillaume.thiam@univ-lyon1.fr

Il existe une classe de molécules capables de lier un électron supplémentaire via des interactions à longue portée de type dipôle-charge, avec des énergies très faibles (~ 1 -100 meV). Ces états vus de prime abord comme exotiques sont rapidement apparus comme pouvant faire le lien avec les phénomènes d'attachement électronique dissociatif¹. Par la suite, des travaux ont montré que ce type d'états appartenait à une catégorie plus large : celle des « anions de non-valence », où l'électron occupe une orbitale diffuse lointaine ($\gtrsim 5 \text{ \AA}$), bien différente des orbitales localisées des anions de valence². Ces états semblent représenter un possible chaînon manquant entre les anions de valence et les états du continuum, agissant ainsi comme des auxiliaires à la capture d'un électron thermique.

Décrire les « anions de non-valence » théoriquement reste un défi car cela nécessite l'utilisation de bases de fonctions très diffuses et une description précise des contributions des effets d'échange et de corrélation à longue portée³. Actuellement les calculs les plus précis sont réalisés avec des méthodes de type Coupled-Cluster au coût numérique très important. Jusqu'à présent les tentatives pour traiter ce genre de système en DFT, avec une fonctionnelle locale ou hybride, ont été assez insatisfaisantes.

L'émergence des fonctionnelles hybrides à séparation de portée (Range Separated Hybrid, RSH) a permis à la DFT de traiter de nombreux problèmes avec une précision remarquable (états excités, polarisabilité, résonances électroniques induite par un électron)⁴. Ces fonctionnelles assurent notamment un meilleur comportement à longue distance du potentiel d'échange-corrélation en incluant une proportion croissante d'échange non local Hartree-Fock à longue distance. Récemment des travaux réalisés avec la fonctionnelle ω B97x ont montré de très bons résultats pour le traitement des anions en interaction avec des électrons à basse énergie⁵.

Nous montrerons dans quelle mesure la DFT/RSH est capable de décrire les anions de type « non-valence ».

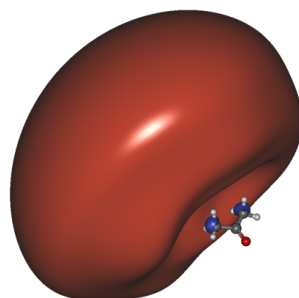


Figure 1. Orbitale HOMO de l'anion acétone.

Mots-Clefs: Ab Initio, DFT, anions, non-valence anions, dipole-bound anions

¹ T. Sommerfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2511-2516

² T. Sommerfeld et al., *J. Phys. Chem. A.*, 118 (2014) 7320-7329

³ K. Jordan et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54 (2003) 367

⁴ W. Cencek et al., *J. Chem. Theory. Comput.*, 8 (2013) 024104

⁵ G. Thiam and F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. Lett.*, 12 (2021) 9995-10001

CO-6) A new route for electronic structure calculations: hierarchy configuration interaction

KOSSOSKI Fábri^A DAMOUR Yann^A LOOS Pierre-François^A

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626), Université de Toulouse, CNRS, UPS, Toulouse, France

Contact: fkossoski@irsamc.ups-tlse.fr

Configuration interaction (CI) methods provide a natural framework to approach the exact solution of the Schrödinger equation by progressively increasing the CI space. The most popular route is excitation-based, where one starts from a reference determinant and includes excitations of gradually larger degree (singles, doubles, etc.). Over the past few years, an alternative route has been explored, based on the concept of seniority (number of unpaired electrons in a given determinant). While excitation-based CI performs well at weak correlation regimes, it struggles at strong correlation regimes, where seniority-based CI excels. Unfortunately, the computational cost of the latter class of CI scales exponentially with the number of basis functions, whereas the former class scales only polynomially. Here I will discuss a new pathway we have recently proposed, labelled hierarchy CI (hCI).¹ It is based on a single hierarchy parameter h that combines both the seniority number s and the excitation degree e (see Fig. 1). We compare hCI with its excitation-based and seniority-based counterparts, as well as with numerically exact results, for several challenging chemical systems and different properties. We found that hCI inherits the best features from its parents. It provides a more balanced description of weak and strong correlation, and only at a polynomial cost. Finally, I'll discuss interesting possibilities to be pursued along the lines of this new route.

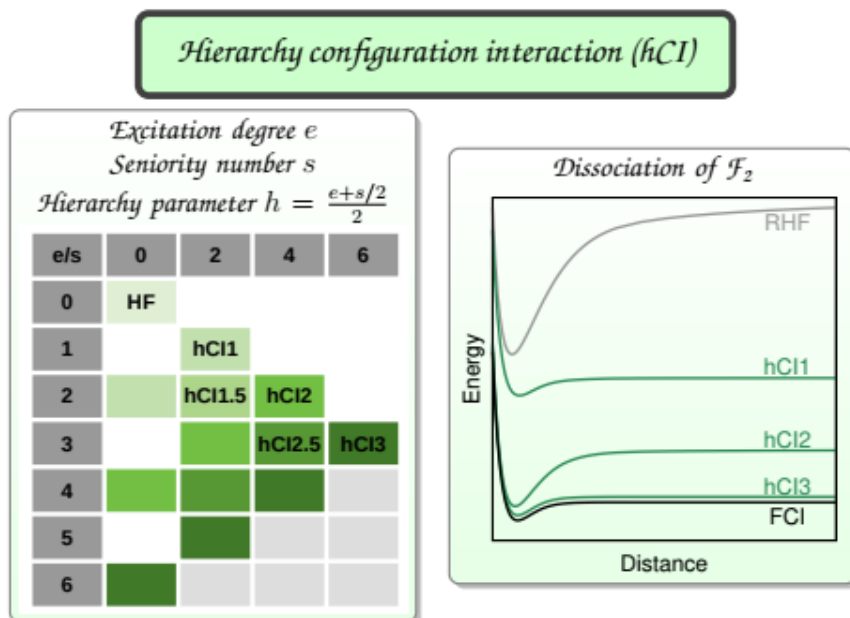


Figure 1. Left: Partitioning of the Hilbert space into blocks of specific excitation degree e (with respect to a closed-shell determinant) and seniority number s . The color tones represent the determinants that are included at a given hCI level. Right: potential energy curves for \mathcal{F}_2 , according to restricted Hartree-Fock (RHF), three levels of hCI, and full configuration interaction (FCI).

Mots-Clefs: electronic structure methods, correlation energy, seniority number, configuration interaction, potential energy curves.

CO-7) Prédire l'électrophilie expérimentale à partir de descripteurs de réactivité : des approches linéaires à l'utilisation de méthodes d'apprentissage automatique

HOFFMANN Guillaume;^{A,B} TOGNETTI Vincent;^B JOUBERT Laurent^B

A) MONARIS, "de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies", UMR CNRS-SU 8233, Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, cc 49, 4 place Jussieu 75252 Paris Cedex 05

B) Normandy Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesnière 76821 Mont St Aignan. Cedex, France

Contact: guillaume.hoffmann@sorbonne-universite.fr

Résumé :

Les concepts d'électrophilie et de nucléophilie ont un impact important sur la compréhension et la prédiction de la réactivité chimique. D'un point de vue expérimental, plusieurs échelles quantitatives pour déterminer ces paramètres ont été établies au cours des dernières années. Celle proposée par *Mayr et al.*¹ basée sur les constantes cinétiques, est l'une des plus complètes ; c'est aussi la plus utilisée à ce jour par les expérimentateurs. Nous présenterons ici tout d'abord la capacité de divers descripteurs moléculaires et atomiques, issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité conceptuelle (CDFT) et de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), à prédire l'électrophilie expérimentale^{2,3} par des approches linéaires.

Puis, dans un second temps, nous présenterons un modèle de prédiction de l'électrophilie, basé sur des méthodes d'apprentissage automatique supervisé (*machine learning*)⁴. Les très bonnes performances de ce modèle permettent de souligner la pertinence de la combinaison de descripteurs quantiques et des méthodes de *machine learning*.

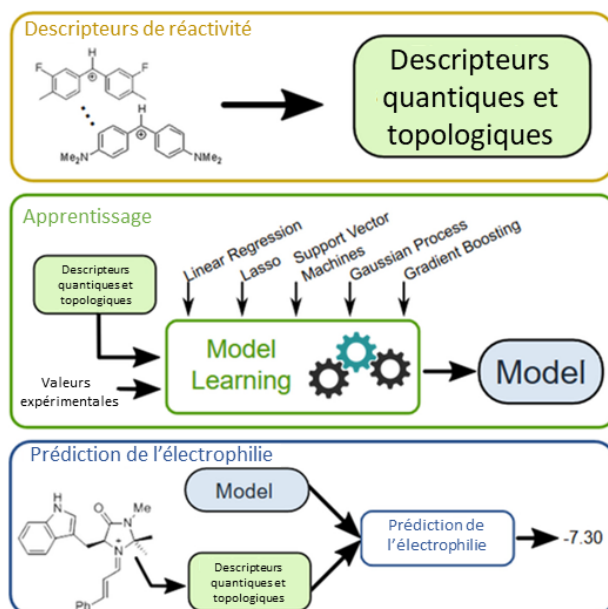


Figure 1. Mise au point d'un modèle de prédiction de l'électrophilie expérimentale

Mots-Clefs: Réactivité, DFT Conceptuelle, Machine Learning, Descripteurs

¹ H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 938-957.

² G. Hoffmann, V. Tognetti, L. Joubert, *J. Mol. Model.* 24 (2018) 281-293.

³ G. Hoffmann, V. Tognetti, L. Joubert, *Chem. Phys Lett.* 724 (2019) 24-29.

⁴ G Hoffmann, M. Balcilar, V. Tognetti, P. Heroux, B. Gauzère, S. Adam, L. Joubert *J. Comput. Chem.* 41 (2020) 2124-2136.

CO-8) La mécanique quantique et relativiste en médecine nucléaire appliquée au radium

MOHAMAN Hamissou^{A,B} **MONTAVON Gilles**^B **GALLAND Nicolas**^A

A) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000, Nantes, France ; B) IMT Atlantique, CNRS, SUBATECH UMR 6457, 44307 Nantes, France.

Contact: hamissou.mohaman@univ-nantes.fr

Le radium (Ra, Z=88) est parmi les éléments les plus radiotoxiques présents dans l'environnement.¹ Le radioisotope ²²³Ra qui présente un temps de demi-vie de 11 jours, émet des particules alpha de haute énergie et de courte pénétration, stimulant un fort intérêt pour des applications en médecine nucléaire.² ²²³RaCl₂ (Xofigo®) est notamment utilisé dans le traitement du cancer de la prostate, et c'est actuellement le seul radiopharmaceutique émetteur alpha approuvé, mais pour un usage limité. La conception de chélates de Ra²⁺ est un objectif majeur, à la fois dans le contexte de la radiothérapie alpha ciblée, et celui du traitement du combustible nucléaire usé. Toutefois, en raison de la forte radiotoxicité du Ra et de ses descendants, les données expérimentales sur sa chimie de coordination sont très limitées. La modélisation moléculaire, utilisée en particulier comme outil spectroscopique, est essentielle pour aider à une meilleure compréhension de la chimie de ce radioélément et aussi à la conception d'agents chélatants spécifiques.

L'objectif à terme est de quantifier la complexation Ra²⁺ pour une série hétérogène de macrocycle, malgré l'absence dans la littérature d'approche théorique validée sur l'étude en solution de la coordination du Ra²⁺.³ Une étape importante est donc d'établir pour cet élément lourd et ces chélates flexibles une méthodologie calculatoire efficace et précise (~3 kJ/mol d'erreur sur les énergies de Gibbs). L'approche retenue repose sur le choix (i) d'une fonctionnelle DFT (ω B97X, MN15, PW6B95...), (ii) de bases de fonction double et/ou triple zêta (aug-cc-pCVXZ-PP), (iii) du niveau de traitement relativiste (avec ou sans couplage spin-orbite) et (iv) de l'ajustement des cavités associées au modèle de solvant. Un benchmark effectué sur la base de structures DRX, de géométries et d'énergies obtenues par des calculs relativistes CCSD(T), et de constantes de complexation expérimentales, a montré l'influence déterminante du modèle de solvant SMD et un effet significatif du couplage spin-orbite sur les constantes de complexation calculées. Cette approche a été appliquée à la complexation par des macrocycles, dont le macropa (Figure 1) pour lequel un fort intérêt en radiothérapie alpha ciblée a récemment été démontré.²

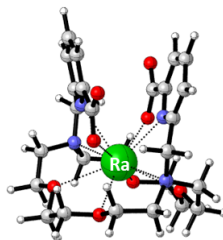


Figure 1. Conformère stable du complexe de Ra²⁺ avec le macropa

Mots-Clefs : radium, constante de complexation, DFT, solvation, couplage spin-orbite.

¹ A.V. Matyskin *et al.*, *J. Solution Chem.* 46 (2017) 1951-1969.

² D.S. Abou *et al.*, *Chem. Sci.* 12 (2021) 3733-3742.

³ A. Matsuda *et al.*, *J. Comput. Chem. Jpn.* (2013) 1-9.

CO-9) Effet de l'adsorption sur le mécanisme d'attachement dissociatif d'électrons : Ordre de désorption des anions d'un film de CD₄ adsorbé sur platine

OMAR Norhan,^A CLOUTIER Pierre,^B RAMSEYER Christophe,^A SANCHE Léon,^B FROMM Michel^A

A) Laboratoire Chrono-Environnement, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, Besançon, France;

B) Département de médecine nucléaire et de radiobiologie, Université de Sherbrooke, 12^e avenue Nord, Sherbrooke, Canada.

Contact: norhan.omar@univ-fcomte.fr

Les électrons de basse énergie (EBE, typiquement 0-15 eV) sont omniprésents dans la nature et jouent un rôle important dans divers phénomènes naturels¹ ainsi que dans de nombreux processus industriels². Ils permettent en particulier de casser des molécules via un attachement dissociatif. Schématiquement, les EBE peuvent se lier à une molécule AB et former un anion transitoire (AT, AB^{-*})³. Celui-ci peut alors se relaxer via le processus d'attachement électronique dissociatif en formant un anion stable B⁻ et un fragment neutre A. L'efficacité de l'attachement des EBE, la durée de vie des AT dépendent fortement de l'environnement des molécules cibles et en particulier de la surface lorsque l'attachement dissociatif est effectué sur des molécules adsorbées. Dans ce contexte, la désorption de B⁻ est également fortement influencée par la surface.

Dans cette optique, nous avons étudié expérimentalement et numériquement l'attachement électronique dissociatif de la molécule de méthane deutéré déposée sur un substrat de platine (111). Des films minces de CD₄ de 1-6, 9 et 12 monocouches d'épaisseur ont été déposés sur Pt(111). L'analyse de la désorption des anions D⁻, CD⁻, CD₂⁻ et CD₃⁻ a été réalisée par spectrométrie de masse au laboratoire du Pr. Léon SANCHE (Sherbrooke, Canada). Cette analyse a révélé un ordre de désorption D⁻ >> CD₂⁻ > CD⁻ > CD₃⁻. Nous avons effectué un calcul des seuils thermodynamiques de formation des anions pouvant être issus de la fragmentation de CD₄ (D⁻, CD⁻, CD₂⁻ et CD₃⁻), des énergies d'adsorption de ces fragments sur la surface de Pt(111) et des états excités de CD₄ et CD₄⁻ qui donnent lieu à ces fragments. Ces calculs permettent de comprendre l'effet de la surface sur la désorption de ces anions. Les calculs des seuils thermodynamiques et des énergies d'adsorption nous permettent de comprendre l'ordre de désorption des anions observé expérimentalement à l'exception de CD₃⁻. Enfin, les états excités calculés nous renseignent sur les rendements de détection des anions mesurés en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Mots-Clefs: Electrons lents (<15 eV), anion transitoire, adsorption, désorption, états excités.

¹ Q.-B. Lu, *Physics Reports* 487 (2010) 141-167.

² N. Possem, *STE Press Ltd - Elsevier* (2015) 1-107.

³ S. Ptasińska and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 144713.

CO-10) Record power conversion efficiencies for Iron sensitized solar cells from rational molecular and electrolyte engineering

DIEZ-CABANES Valentin,^{A,B} **REDDY-MARRI Anil**,^A **MARCHINI Edoardo**,^C **CARAMORI Stefano**,^C **PASTORE Mariachiara**,^B **GROS Philippe C.**^A

A) Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L2CM), Université de Lorraine & CNRS, UMR 7053, 54000, Nancy, France; B) Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques (LPCT), Université de Lorraine & CNRS, UMR 7019, 54000, Nancy, France; C) Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, Via L. Borsari 46, 44121, Ferrara, Italy

Contact: valentin.diez-cabanes@univ-lorraine.fr

Iron complex dyes bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands have emerged during the last years as an earth abundant, low-cost, and non-toxic alternative to the traditional noble metal complexes used as sensitizers, which currently hold the record efficiencies in the Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) field. Unfortunately, despite their long-excited state lifetimes allow to reach high quantum injection yields, the first power conversion efficiencies (PCEs) displayed by NHC iron complex DSSCs were found very low (0.13%). In this context, here we will present the recent steps forward the development of more efficient iron complex dyes sensitizers by following different methodologies. These strategies are based on the chemical design rules aimed to improve the dye-to-TiO₂ electron injection, as well as on the optimization of electrolyte composition and cell fabrication. Our results have demonstrated that, combining a rational molecular design driven by reliable Time-dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations of the dye-sensitized TiO₂ interface (see Figure 1), with the electrolyte and device optimization derived from an accurate experimental characterization of the efficiency of the interfacial electron transfer processes; one can effectively boost the performances of NHC iron complex DSSCs.^{1,2} As a result, we have been able to reach a record power conversion efficiency (PCE) of 1.83%,² which has never recorded for iron complex sensitized solar cells.

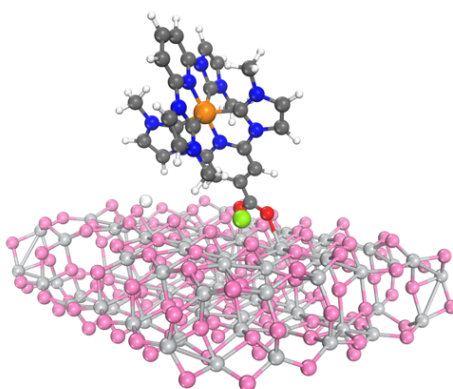


Figure 1. Perspective view of the heteroleptic NHC iron complex dye@TiO₂ interface with a Mg²⁺ cation on the surface reproducing the effect of the electrolyte.

Mots-Clefs: iron complexes, Dye Sensitized Solar Cells, Time-dependent Density Functional Theory, hybrid inorganic/organo-metallic interfaces

¹ A. Reddy-Marri, E. Marchini, V. Diez-Cabanes, R. Argazzi, M. Pastore, S. Caramori, P. C. Gros, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021), 3540-3554.

² A. Reddy-Marri, E. Marchini, V. Diez-Cabanes, R. Argazzi, M. Pastore, S. Caramori, C. A. Bignozzi, P. C. Gros, *Chem. A Eur. J.* 27 (2021) 16260–16269.

CO-11) Études chimiques quantiques DFT des composés de cuivre luminescent (I)

UTRERA MELERO Raquel^A; **LECOURT Constance**^B; **Chendong XU**^B; **Jana SCHILLER**^B; **Valérie MARVAUD**^C; **Christophe LESCOP**^B; **Karine COSTUAS**^A

A) Institute of Chemical Sciences of Rennes (ISCR) – Université de Rennes 1, 263 Av. Général Leclerc, 35700 Rennes, France; B) INSA Rennes (Institut National des Sciences Appliqués de Rennes), 20 Av. des Buttes de Coesmes, 35700 Rennes, France; C) Institut Parisien de Chimie Moléculaire – Sorbonne Université, 4 Pl. Jussieu, 75005 Paris, France

Contact: raquel.utrera-melero@univ-rennes1.fr

Les composés contenant du Cu(I) sont devenus des alternatives intéressantes aux systèmes de terres rares et de métaux lourds actuellement utilisés dans l'industrie des OLEDs ou des dispositifs d'éclairage. Inspirée d'une approche de synthèse générale précédemment développée dans notre groupe de recherche, une série de nouveaux assemblages polymétalliques luminescents de formule générale $[\text{Cu}_8\text{M}_1(\text{CN})_8\text{dppm}_8]^{2+}$ obtenus par réaction d'un précurseur tétramétallique Cu(I) souple et luminescent avec $\text{M}(\text{CN})_4$ -sels ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)^{1,2} comme le montre la figure 1 à gauche. De façon intéressante, l'ion métallique central joue un rôle dans les propriétés optiques, certaines des orbitales frontières ayant un caractère M substantiel (ex : 12,7 % pour $\text{M} = \text{Pt}$, voir Figure 1 à droite). Nous étudions ainsi l'introduction d'ions métalliques possédant des propriétés magnétiques intrinsèques via la même voie de synthèse. Cela a ouvert la possibilité d'intégrer la multifonctionnalité au système dans lequel une propriété peut modifier l'autre. Dans cette étude, les ions Cu^I , Mo^{IV} , W^{IV} et Fe^{III} ont été étudiés et peuvent avoir un comportement de type bleu de Prusse.

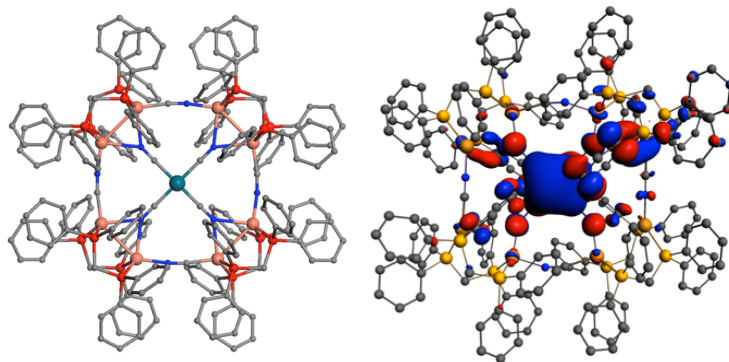


Figure 1. Arrangement moléculaire de $[\text{Cu}_8\text{M}_1(\text{CN})_8\text{dppm}_8]^{2+}$ (gauche), isosurface de la LUMO de $[\text{Cu}_8\text{Pt}_1(\text{CN})_8\text{dppm}_8]^{2+}$ (droit)

Dans cette communication, nous présenterons la rationalisation des propriétés combinées des systèmes multifonctionnels résultants qui peuvent être à la fois luminescents et magnétiques, via des calculs DFT de chimie quantique. Les états excités peuvent subir des transferts de charge intéressants qui confèrent aux systèmes des comportements inhabituels.

¹Evariste, S.; Khalil, A. M.; Moussa, M. E.; Chan, A. K.; Hong, E. Y.; Wong, H. Le Guennic, B.; Calvez, G.; Costuas, K.; Yam, V. W.; Costuas, K.; Lescop, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 39, 12521–12526.

²Khalil, A. M.; Xu, C.; Delmas, V.; Calvez, G.; Costuas, K.; Haouas, M.; Lescop, C., *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 4887-4895.

Mots-Clefs: luminescence, magnétisme, composés du Cu(I), ions métalliques.

CO-12) Réactions photo-induites d'oxydation et de désorption de CO sur une surface de Ru(0001)

TETENOIRE Auguste,^{A,B} **ALDUCIN Maite**,^{A,B} **JUARISTI J. Ifaki**^{A,B,C}

A) Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU), 5 paseo Manuel de Lardizabal 20018 Donostia, España; B) Donostia International Physics Center DIPIC, 4 Paseo Manuel de Lardizabal 20018 Donostia, España; C) Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Químicas (UPV/EHU), Apartado 1072, 20080 Donostia, España.

Contact: auguste.tetenoire@dipc.org

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, lors d'études théoriques ou expérimentales, l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) grâce à différents métaux de transitions est utilisée comme réaction de référence.

Dans la majorité des cas, la réaction dite de Langmuir-Hinshelwood menant à l'oxydation du CO est initiée de façon thermique. Or, dans le cas du ruthénium, il semble que la simple excitation des phonons, dans des conditions d'ultravide, est inefficace pour oxyder le CO. Dans ce contexte, la découverte d'une nouvelle route à cette réaction par Bonn *et al.*, en excitant le système électronique du métal avec un laser infrarouge¹ constitue une grande avancée. Leur expérience consiste en l'étude par double impulsion laser corrélée des réactions photo-induites de désorption et d'oxydation du CO adsorbé sur une surface de Ru(0001) pré-couverte d'atomes d'oxygènes. Celle-ci prédit que l'excitation électronique créée par impulsion laser modifie le rapport désorption/oxydation de CO en promouvant la réaction de recombinaison du monoxyde de carbone avec un atome d'oxygène préalablement adsorbé.

Nous avons étudié ce phénomène d'un point de vue computationnel grâce à une méthode de dynamique moléculaire ab-initio avancée développée par Alducin *et al.*^{2,3}. Cette approche inclut au travers de l'équation de Langevin les forces non adiabatiques de friction électronique créées par le laser ainsi que l'excitation thermique due au couplage électron-phonon au moyen d'un thermostat de Nosé-Hoover. Ces simulations nous permettent de modéliser l'expérience de Bonn *et al.* afin de comprendre l'influence des électrons et des phonons dans les réactions induites par laser de désorption et d'oxydation du CO.

Remerciements

Les auteurs remercient le support financier du Donostia international Physics Center (DIPC), du Materials Physics Center (MPC) et du gouvernement du pays basque (UPV/EHU) projet IT1246-19, ainsi que le Ministère espagnol de la science et de l'innovation [Bourse No. PID2019-107396GB-I00/AEI/10.13039/501100011033]

Mots-Clefs: Dynamique Moléculaire non-adiabatique, Réaction Photo-induite, Oxydation de CO, Désorption de molécules

-
- 1 M. Bonn *et al.*, "Phonon-versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001)", *SCIENCE*, 1999, 285, 1042-1045.
 - 2 M. Alducin, R. Díez Muiño, J.I. Juaristi, "Non-adiabatic effects in elementary reaction process at metal surfaces", *Prog. Surf. Sci.*, 2017, 92, 317-340.
 - 3 M. Alducin, N. Camillone III, S-Y Hong, and J. I. Juaristi, "Electrons and Phonons Cooperate in the Laser-Induced Desorption of CO from Pd(111)", *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 123, 246802(1-6).

CO-13) Contribution de l'effet tunnel à la réactivité chimique: une approche par trajectoire quantique

DUPUY Lucien^A **SCRIBANO Yohann**^A

A) *Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, 34095 Montpellier Cedex, France*

Contact: lucien.dupuy@umontpellier.fr

L'effet tunnel est incontournable pour parfaire notre compréhension de la réactivité chimique. Permettant le passage de barrières de réaction cinétiquement infranchissables, son rôle primordial dans les réactions à basse température et pour l'échange d'éléments légers est bien connu. Cependant, l'assomption selon laquelle il serait sans impact hors de ces cas de figure a également été démentie ces dernières années: Ni l'échange d'éléments chimiques plus lourds que l'hélium, ni les réactions à température ambiante ne justifient de le négliger a priori. Sa capacité à orienter la formation d'un produit de réaction l'élève au rang de troisième voie de contrôle de la réactivité, au même titre que les contrôles cinétique et thermodynamique¹.

De ce fait, il est nécessaire de disposer de méthodes numériques capables de reproduire cet effet purement quantique avec précision. Or, les méthodes approchées les plus couramment employées pour estimer la probabilité de transmission, comme WKB², ne garantissent pas un résultat fiable (notamment en cas d'effet tunnel résonant, ou dans le régime *deep tunneling*). L'utilisation de formules analytiques dérivées de potentiels approchés³, une autre méthode répandue pour incorporer une estimation de l'effet tunnel, souffre également de son manque de précision. Si ces méthodes sont si largement utilisées, c'est avant tout pour leur simplicité et leur faible coût calculatoire.

L'objet de cette contribution est de présenter une méthode efficace pour déterminer la probabilité de transmission le long d'un chemin de réaction de manière exacte. Issue d'un formalisme rigoureusement équivalent à l'équation de Schrödinger stationnaire, cette approche remplace la détermination des états de diffusion par la propagation d'une trajectoire dans un espace des phases étendu⁴. La méthode et son efficacité seront illustrées sur des systèmes modèles ainsi qu'une réaction d'intérêt pour l'astrochimie⁵.

Mots-Clefs: dynamique quantique, effet tunnel, trajectoires quantiques

¹ P. R. Schreiner, Trends in Chemistry, Volume 2, Issue 11 (2020)

² A. Dutt Am. J. Phys. **78**, 1352 (2010)

³ J. Espinosa-Garcia, F. J. Olivares del Valle, J. C. Corchado, Chem. Phys. 183 95-100 (1994)

⁴ B. Poirier. Chemical Physics, 370(1):4 – 14, 2010.

⁵ K. P. Bowen *et al.*, J. Chem. Phys. **154**, 084307 (2021)

CO-14) Effets de la symétrie sur la réponse optique non linéaire du deuxième ordre d'interrupteurs moléculaires : le cas de complexes de Ruthénium

BEAUJEAN Pierre,^A CHAMPAGNE Benoît^A

A) Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale (UCPTS), Namur Institute of Structured Matter (NISM), Université de Namur, Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur (Belgique).

Contact: pierre.beaujean@unamur.be

Les réponses optiques non linéaires (ONL) du deuxième ordre sont très sensibles à la symétrie. Par exemple, dans le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh¹ (HRS), la symétrie impacte non seulement le rapport de dépolarisation (DR) mais aussi l'amplitude de la réponse moléculaire (β_{HRS}). En partant d'une structure octupolaire proposée par B. J. Coe et contenant 6 atomes de ruthénium (**3**, Figure 1), deux sous-structures ont été créées : une, de géométrie coudée, mais présentant des caractéristiques optiques non linéaires de composés uni-dimensionnels (**1**) et une intermédiaire dont les caractéristiques optiques non linéaires sont typiques de composés bi-dimensionnels possédant une structure en forme de Λ (**2**).

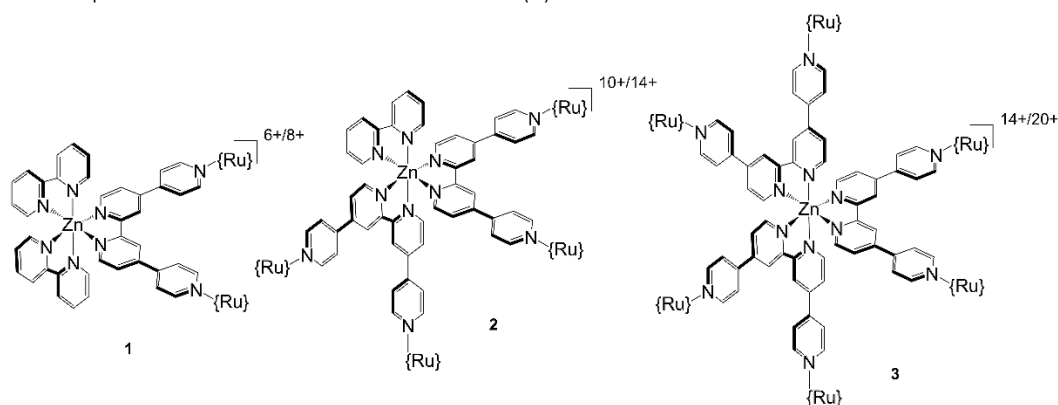


Figure 1. Composé **3** proposé par B. J. Coe et ses sous-structures « uni-dimensionnelle » (**1**) et « bi-dimensionnelle » (**2**).

Ces structures ont permis d'étudier l'impact de la symétrie sur la réponse HRS (et son DR) mais également leurs variations induites par oxydation, laquelle correspond à une variation de l'étage d'oxydation des atomes de ruthénium ($\text{Ru}^{\text{II/III}}$). Ces variations de la réponse HRS en fonction de l'étage d'oxydation confère à ces composés la propriétés d'interrupteurs moléculaires. Cette étude a été réalisée en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité et son extension dépendante du temps. En plus de l'étude des effets des modifications chimiques, des calculs ont été réalisés afin de comparer les performances de différentes bases d'orbitales atomiques et fonctionnelles d'échange-corrélation. Ainsi, bien que les réponses HRS des composés **1** et **2** soient trois fois supérieures à celle de **3**, l'utilisation d'un modèle à quelques états démontre que la réponse des composés octupolaires pourrait être exaltée par un choix judicieux de donneurs et d'accepteurs.² Les DR suivent la tendance attendue : une diminution ($\mathbf{3} < \mathbf{2} < \mathbf{1}$) lorsque le caractère octupolaire augmente. Par ailleurs, la réponse ONL a été attribuée à la présence d'états excités à forts transferts de charge, mis en évidence grâce à la visualisation de la variation de la densité électronique suivant une nouvelle approche. Finalement, les oxydations successives conduisent à une forte diminution de β_{HRS} , attribuée à une réduction du caractère donneur du Ruthénium, résultant en d'intéressants contrastes.³

Mots-Clefs: Interrupteur moléculaire, spectroscopie HRS, optique non linéaire, symétrie

- 1 K. Clays et A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), 2980-2983.
- 2 J. Zyss, *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 6583-6599.
- 3 P. Beaujean et B. Champagne, *Inorg. Chem.* 61 (2022), 1928-1940.

CO-15) Études qualitative et quantitative des rendements quantique de fluorescence.

BOUSQUET Manon H. E.;^A **KRZESZEWSKI Maciej**;^B **GRYKO Daniel T.**;^B **JACQUEMIN Denis**;^A

Merci de souligner la personne qui présentera les résultats.

A) CEISAM UMR 6230, CNRS, Nantes Université, 44000 Nantes, France ; B) Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01- 224 Warsaw, Poland;

Contact: manon.bousquet@univ-nantes.fr

Cette présentation porte sur la modélisation du rendement quantique de fluorescence de chromophores organiques via une approche vibronique dite TVCF (*Thermal Vibration Correlation Formalism*).¹ La fluorescence est un processus de désexcitation radiative dont l'efficacité par rapport aux autres processus en compétition est mesurée par ce rendement quantique de fluorescence.

L'approche suivie repose sur la modélisation précise des interactions existantes entre les configurations électroniques clés qui interviennent dans le processus de fluorescence (voir figure 1) et passe par l'évaluation d'une part, des couplages vibroniques entre deux états adiabatiques afin de calculer les constantes radiatives (k_r) et de conversion interne (k_{ic}) dans le cadre de la règle d'or de Fermi, et d'autre part, par la considération des autres processus désexcitatifs tels que le croisement inter-système (ISC), les intersection coniques ou encore la déformation induite par transfert de charge intramoléculaire (TICT). Pour une série de fluorophores basés sur un cœur naphthalimide (voir figure 1, droite), nous avons pu reproduire avec précision les tendances expérimentales de rendement quantique de fluorescence via cette approche.²

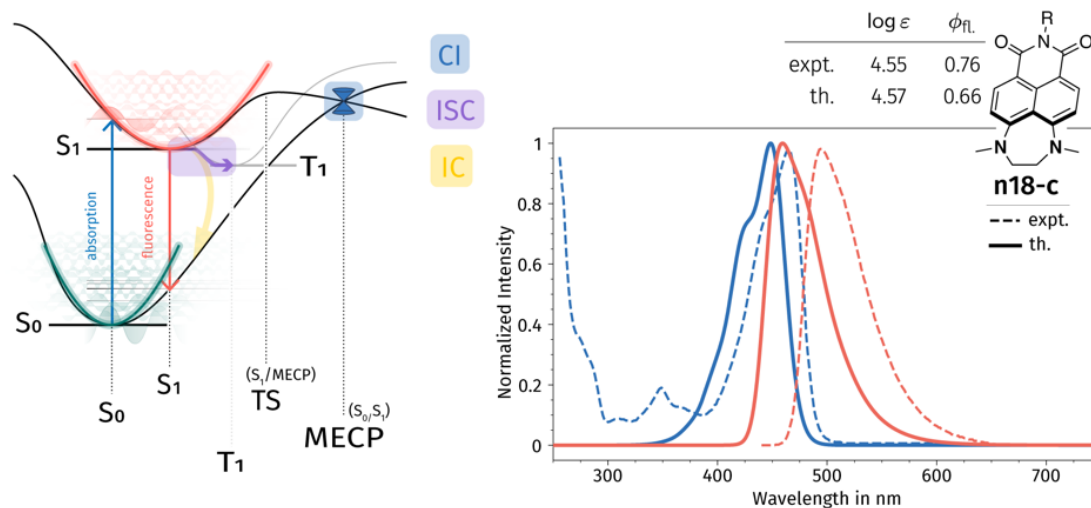


Figure 1. (gauche) Diagramme de Perrin-Jablonski des processus photophysiques à considérer dans une approche statique (droite) Spectres d'absorption UV-Visible (en bleu) et d'émission (en rouge) pour la molécule **n18-c** dans l'éthanol et comparaison des coefficient d'extinction molaire et de rendement quantique de fluorescence.

Mots-Clefs: fluorescence, vibronique, rendement quantique

¹ Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A* (2010) 7817-7831

² M. Krzeszewski, S. Modrzycka, M. H. E. Bousquet, D. Jacquemin, M. Drąg and D. T. Gryko, *manuscrit soumis*.

CO-16) Étude photophysique des mini- β -carotènes par des méthodes théoriques multi-configurationnels

BONVICINI Andrea,^A **NENOV Artur**,^B **SEGATTA Francesco**,^B **GARAVELLI Marco**,^B et **MUCCIOLI Luca**^B

A) Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Namur, rue de Bruxelles 61, B-5000, Namur, BELGIQUE;

B) Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale del Risorgimento, 4, 40136, Bologne, ITALIE

Contact: andrea.bonvicini@unamur.be e

Les carotènes (CARs) sont des molécules importantes dans la photosynthèse des plantes et des cyanobactéries. En effet, les CARs jouent plusieurs rôles dans les systèmes photosynthétiques, notamment: 1) ils absorbent la lumière dans des régions de longueur d'onde où normalement les (Bactério)-chlorophylles ((B)Chls) n'absorbent pas (ce sont donc des pigments / capteurs secondaires); 2) ils protègent les systèmes photosynthétiques en éteignant les états excités de l'oxygène singulet et aussi les états excités triplets des chlorophylles et 3) dans des conditions d'excessive intensité de lumière, certains CARs peuvent récupérer l'énergie en excès depuis les (B)Chls excitées voisines. Ces mécanismes sont extrêmement rapides et sont dus aux propriétés des états excités singulets des CARs ¹ (normalement ils sont décrits à partir de ceux des polyènes). L'état fondamental S₀ des CARs possède la symétrie ¹A_g. Du point de vue énergétique, il est suivi par les états excités singulets ²1A_g et ¹1B_u. L'ordre énergétique entre ces derniers n'est pas complètement clair. Dans le cas de l'excitation à un photon, la transition ¹1A_g → ²1A_g n'est pas permise par symétrie, en revanche, la transition ¹1A_g → ¹1B_u est permise. L'émission ²1A_g (S₁) → ¹1A_g (S₀) est donc interdite par symétrie.

Pour décrire correctement le caractère de double excitation électronique de l'état ²1A_g et le croisement avec l'état ¹1B_u on a utilisé la méthode de corrélation électronique multiréférence CASSCF et différents niveaux de perturbations au second ordre (SS- MS- ou XMS-CASPT2). À cause du coût numérique de ces méthodes, on a travaillé avec des petits analogues du β -carotène (qui, par contre, représente un prototype pour les CARs): le mini-5- β -carotène (m5) et le mini-3- β -carotène (m3) avec 5 et 3 double liaisons conjuguées (Figure 1).

Afin d'expliquer les différentes observations expérimentales,^{2,3,4} dans ce travail on a étudié : 1) la photo-excitation à un photon (la transition ¹1A_g → ¹1B_u), 2) les étapes de la relaxation à la suite de cette excitation (en particulier on a étudié l'échange des caractères ¹1B_u et ²1A_g dans les états S₁ et S₂), 3) la fluorescence à partir de S₁ vers S₀ et 4) la spectroscopie d'absorption transitoire pompe-sonde. Les calculs montrent que la transition radiative S₁ → S₀ gagne en intensité grâce au mélange des caractères ²1A_g et ¹1B_u sur S₁.

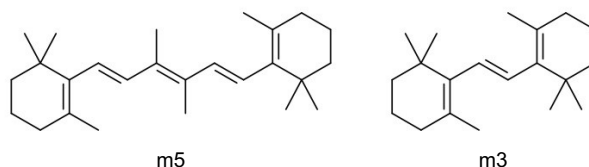


Figure 1. Structures chimiques des mini- β -carotènes étudiés : m5 et m3.

Mots-Clefs: β -carotène, CASSCF, XMS-CASPT2

¹ T. Polívka, & V. Sundström, (2004) *Chem. Rev.*, 104(4), 2021–2071

² P. O. Andersson, *et al.* (1992) *J. Lumin.*, 51(1–3), 11–20.

³ P. O. Andersson, *et al.* (1995) *Chem. Phys. Lett.*, 235(1–2), 76–82

⁴ D. Polli, *et al.* (2004) *Phys. Rev. Lett.*, 93(16), 163002

CO-17) Joint Experimental and Theoretical investigation of excited state vibrational coherences in Mn Single Molecule Magnets

ENG Julien,^A **BARLOW Kyle**,^B **BRECHIN K. Euan**,^B **JOHANSSON J. Olof**,^B **PENFOLD Thomas J.**^A

A) Chemistry, SNES, Newcastle University, Newcastle-Upon-Tyne, United Kingdom; B) EaStCHEM School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, United Kingdom

Contact: julien.eng@newcastle.ac.uk

Single molecule magnets (SMM) are typically large poly-metallic molecules with two degenerate magnetic ground states that retain magnetisation under a so-called "blocking temperature". In d-metal molecules, the blocking temperature is very low, rendering most industrial applications impossible. The lowest blocking temperature is observed in the Mn₁₂ complex that retains magnetisation for months below 2K¹.

Magnetic recording using femtosecond laser pulses has recently been achieved in some dielectric media, showing potential for ultrafast data storage applications². Light control of magnetisation represents a great challenge in the field of data storage as it opens the way for larger and more compact storage arrays. Yet, SMMs remain largely unexplored using ultrafast techniques.

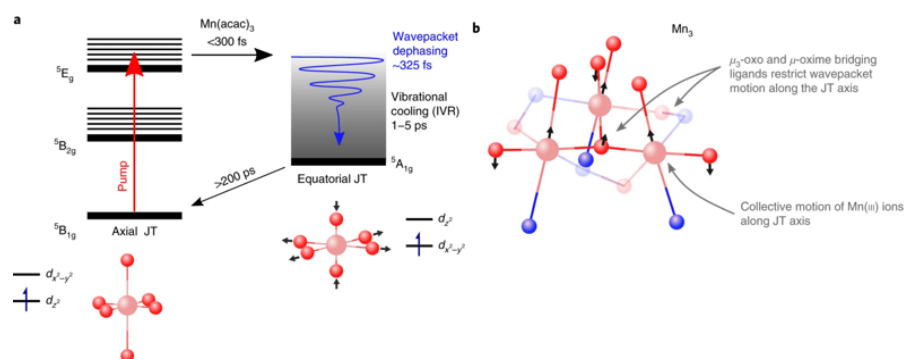


Figure 1. (a) Proposed relaxation pathway after excitation at 400nm. (b) Representation of the vibrational mode responsible for the observed coherences.

In this work³, we investigate the photophysics and excited-state relaxation of a trinuclear μ_3 -oxo-bridged Mn(III) SMM, whose magnetic anisotropy is closely related to the Jahn–Teller distortion. Ultrafast transient absorption spectroscopy in solution reveals oscillations superimposed on the decay traces due to a vibrational wavepacket. A joint experimental and theoretical study on Mn monomers allows to shine light on the origin of the vibrational coherences observed experimentally on the larger Mn₃ complex. It is shown to emanate from the μ_3 -oxo-bridge effectively constraining the wavepacket motions along the Jahn-Teller axis. Our results provide new possibilities for optical control of the magnetisation in SMMs and open up new molecular-design challenges to control the wavepacket behaviour in the excited state of SMMs.

Mots-Clefs: Single Molecule Magnets – Photophysics – Vibrational coherences

1. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angewandte Chemie* 115 (2003) 278-309
2. A. Stupakiewicz, K. Szerenos, D. Afanasiev, A. Kirilyuk and A.V. Kimel, *Nature* 542 (2017) 71-74
3. F. Liedy, J. Eng, R. McNab, R. Inglis, T.J. Penfold, E.K. Brechin and J.O. Johansson, *Nature Chemistry* 12 (2020) 452-458

CO-18) Les réactions photochimiques dans différentes représentations théoriques

IBELE Lea M.,^A AGOSTINI Federica^A

A) Institut de Chimie Physique, Université Paris-Saclay/CNRS, 15 av. Jean Perrin, 91405 Orsay, France;

Contact: lea-maria.ibeles@universite-paris-saclay.fr

Le formalisme de Born-Oppenheimer a forgé notre représentation et notre interprétation des processus photochimiques, en partant de la photoexcitation jusqu'au passage par une intersection conique, un « entonnoir » reliant différents états électroniques.¹ Alors que la photochimie contredit en principe la raison d'être de l'approximation de Born-Oppenheimer, une formulation (post) Born-Oppenheimer a été établie à la base de la simulation des expériences photochimiques, où de multiples surfaces d'énergies potentielles statiques sont couplées entre elles et les amplitudes nucléaires se propagent sur ces surfaces statiques.

Alternativement, la factorisation exacte fournit un point de vue, où le concept de multiples états propres électroniques indépendant du temps disparaît, tout comme l'idée que plusieurs amplitudes nucléaires couplées évoluent sur différentes surfaces d'énergie potentielle statiques.² Au lieu de cela, la factorisation exacte propose de représenter la dynamique d'une molécule dans l'état excité comme une seule fonction d'onde nucléaire dépendant du temps, évoluant sous l'action d'une seule surface d'énergie potentielle dépendant du temps et d'un seul potentiel vectoriel dépendant du temps. Des concepts, tels que les intersections coniques, les moments dipolaires de transition et la phase de Berry moléculaire, n'existent pas dans ce formalisme.

Dans cet exposé, je présenterai comment le même processus photochimique est représenté en « factorisation exacte » et en « post Born-Oppenheimer », depuis l'excitation initiale explicite par un champ laser externe jusqu'à la formation de photoproduits.³ Dans la plupart des simulations pratiques des photoprocessus, la dynamique est initialisée déjà sur l'état excité après l'excitation et donc, en supposant une impulsion laser infiniment courte. Ici, nous étudions comment différentes descriptions explicites du processus initial d'absorption de la lumière influencent la dynamique de relaxation induite. En plus de comparer les différentes représentations de la photochimie, je discuterai des différentes façons dont des trajectoires nucléaires peuvent être employées dans les deux représentations pour décrire efficacement et précisément les réactions photochimiques.⁴

Mots-Clefs: Photochimie, dynamique nonadiabatique, factorisation exacte, champs externe

¹ M. Born, M., and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 389 (1927) 457– 484

² A. Abedi, N. Maitra, and E.K.U. Gross, *Physical Review Letters* 105 (2010) 23002,

³ L.M. Ibele, B.F.E. Curchod, and F. Agostini, *Journal of Physical Chemistry A* 126, 7 (2022) 1263–1281

⁴ F. Agostini, and B.F.E. Curchod, *WIREs Computational Molecular Science* (2019) 9:e1417

CO-19) Photo-commutation basée sur le transfert de cation à l'état excité : Une étude théorique

de **THIEULLOY Laure**;^A **BAROIS Clément**;^B **GUERRIN Clément**;^C **MONGIN Cédric**;^B **LERAY Isabelle**;^B **ALOÏSE Stéphane**;^C **BUNTINX Guy**;^C **PERRIER Aurélie**^{A,D}

A) *i-CLeHS*, (CNRS UMR 8060) Chimie ParisTech, PSL Research University, 75005 Paris, France; B) PPSM, (CNRS UMR 8531), ENS Paris Saclay, Université Paris Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France; C) LASIRE, (CNRS UMR 8516), Université Lille, 59000 Lille, France; D) Université Paris Cité, 75006 Paris, France.

Contact: laure.jourdain@chimieparistech.psl.eu, aurelie.perrier@chimieparistech.psl.eu

Mémoires optiques, verres ophtalmiques, composants optoélectroniques sont des exemples d'application concrets d'un principe simple : moduler une propriété physico-chimique et par là-même une réponse optique, mécanique ou électrique par l'intermédiaire d'un rayonnement électromagnétique. La clé de voûte de ces systèmes est l'insertion de photo-commutateurs moléculaires dans ces différents dispositifs. Nous nous proposons ici d'étudier un nouveau type de photo-commutateurs basés sur les réactions de photo-commutation/photo-relargage d'un cation. Il s'agit donc de combiner ces deux processus par la création et la synthèse de nouveaux photo-commutateurs bi-chélatants basés sur le transfert de cations à l'état excité (ESCT) (Fig.1a). Après irradiation du système, le cation, initialement complexé au niveau du site chélatant 1, est relargué et va diffuser vers le site 2 pendant la durée de vie de l'état excité. Une seconde irradiation permet ensuite la photo-recapture du cation par le site 1.

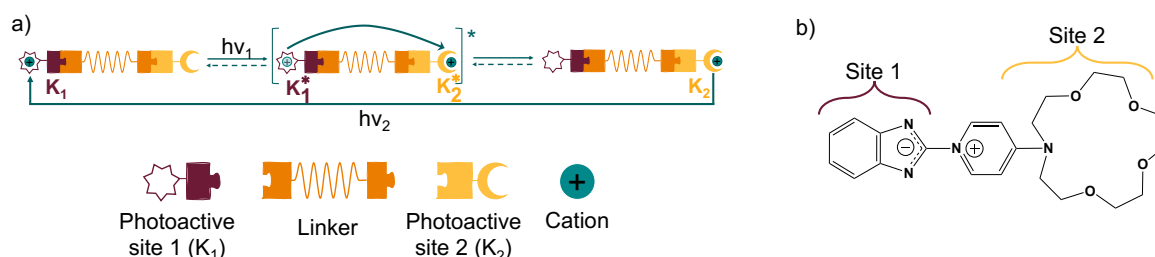


Figure 1. a) Schéma du principe d'un photo-commutateur ESCT. b) Exemple de dérivé de bétaine pyridinium.

La conception de photo-commutateurs ESCT efficaces nécessite à la fois des compétences en synthèse, spectroscopie résolue en temps et chimie théorique. Dans ce contexte, nous avons mis en place une stratégie théorique,¹ qui est basée sur la (TD-)DFT, l'étude des propriétés des états excités et l'analyse du phénomène de transfert de charge photo-induit. Plus en détail, cette approche théorique permet de déterminer et analyser (1) le phénomène de photo-éjection du cation du site 1, (2) la constante de complexation de l'état fondamental des sites 1 et 2 (K₁ et K₂, respectivement) et (3) la constante de complexation de l'état excité du site 1, K₁^{*}.

Dans cet exposé, cette méthode sera présentée puis appliquée aux dérivés de type bétaine pyridinium, une famille de molécules organiques (Fig. 1b), pour lesquelles une éjection du cation du pont imidazole (site 1) a lieu, mais aucune recapture du cation par une azacrown (site 2) n'a été observée jusqu'à présent.² Nous présenterons ici l'impact de la modification des structures de bétaine pyridinium sur les différentes constantes de complexation et sur les propriétés optiques de ces photo-commutateurs.

Mots-Clefs: Complexation, Photo-commutateur, Photo-éjection de cation, Transfert de charge, TD-DFT

¹ Laure de Thieulloy et al, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 426 (2022) 113714.

² S. Aloïse et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 15384-15393

CO-20) Quelles corrections de pression aux théories de solvation sont les plus appropriées pour l'étude des réactions de transfert d'électron en solution ?

HSU Tzu-Yao^{A,B}, JEANMAIRET Guillaume^{A,B}

A) Sorbonne Université, CNRS, Physico-Chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, PHENIX, F-75005 Paris, France; B) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France.

Contact: tzu-yao.hsu@sorbonne-universite.fr, guillaume.jeanmairret@sorbonne-universite.fr

Le profil d'énergie libre est un outil simple et graphique permettant de comprendre l'influence du solvant sur la cinétique des réactions de transfert d'électron en solution. Dans un article récent¹, nous avons introduit un cadre pour le calculer en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire (MDFT).

MDFT est une théorie dérivée de la DFT classique conçue pour étudier les effets de solvation. Comme d'autres théories de solvation basées sur la physique des liquides, par exemple, la théorie des équations intégrales, MDFT est une alternative numériquement plus efficace que les simulations de dynamique moléculaire. Cependant, afin de rendre le calcul efficace, une approximation qui simplifie la corrélation entre les molécules est inévitable dans la construction de ces théories. En appliquant une approximation qui développe la fonction de corrélation puis la tronque à l'ordre 2, elles surestiment la pression du fluide ce qui entraîne des prédictions d'énergie libre de solvation exagérées². Pour atténuer cette erreur, plusieurs méthodes de correction de pression ont été proposés, soit basés sur une simple correction *a posteriori*, soit en ajoutant des termes dans la fonctionnelle, appelés la fonctionnelle de bridge.

Nous réintroduisons ici le cadre pour calculer le profil d'énergie libre et évaluons la validité de ces deux types de correction en étudiant deux demi-réactions redox modèles dans l'eau³, $Cl^+ + e^- \rightarrow Cl$ et $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$. Nous avons constaté que la correction *a posteriori* conduit à la violation du principe variationnel et à une incohérence dans la définition de l'énergie libre de réorganisation. D'autre part, l'utilisation de la fonctionnelle de bridge inclut la correction au niveau fonctionnel et respecte le principe variationnel. Le résultat donné par MDFT incluant la fonctionnelle de pont est comparable à la simulation de la dynamique moléculaire (DM) classique⁴ alors que le coût de calcul est beaucoup moins élevé.

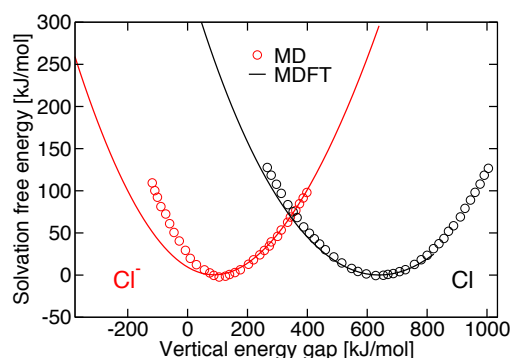


Figure 1. Profils d'énergie libre de la demi-réaction redox $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Mots-Clefs: transfert d'électron, théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire, correction de pression.

¹ G. Jeanmairret, B. Rotenberg, M. Levesque, D. Borgis, and M. Salanne, *Chem. Sci* 10 (7) (2019) 2130-2143.

² G. Rickayzen and A. Augousti, *Molecular Physics* 52:6 (1984) 1355-1366.

³ T.-Y. Hsu and G. Jeanmairret, *J. Chem. Phys.* 154 (13) (2021) 131102.

⁴ C. Hartnig and M.T.M. Koper, *J. Chem. Phys.* 115 (18) (2001) 8540-8546.

CO-21) Embedding électrostatique pour la description des effets de solvation en fonction du potentiel électrochimique

ABIDI Nawras,^A STEINMANN Stephan^A

A) Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon, F-69342 Lyon, France.

Contact: nawras.abidi@ens-lyon.fr

Modéliser les interfaces électrochimiques au niveau atomistique est un défi majeur dans le domaine de l'électro-catalyse et des batteries. Les dernières 10 années ont montré que l'utilisation de la fonctionnelle de la densité dans l'ensemble grand-canonique (GC-DFT)¹ en combinaison avec un solvant implicite est l'approche la plus versatile, dans le sens qu'elle est applicable à toutes les surfaces (métalliques, oxydes, sulfures etc) et qu'elle est suffisamment robuste pour être utilisée pour décrire des chemins réactionnels complexes avec peu de paramètres ajustables. Néanmoins, la précision des effets de solvation décrits par un solvant implicite est assez peu connue pour des interfaces. Pour le cas de molécules organiques sur une surface Pt(111) il a été démontré que la désolvation de la surface, nécessaire pour faire de la place pour un adsorbat, est significativement sous-estimée par le solvant implicite.² Pour remédier à cette situation, nous avons mis en place une méthode hybride qui décrit l'interaction des adsorbats avec la surface au niveau DFT, mais la solvation au niveau mécanique moléculaire (MM) dans l'esprit d'un embedding mécanique, c'est-à-dire les effets du solvant n'ont pas d'influence sur la structure électronique. Cette méthode n'est pas adaptée aux interfaces électrochimiques, car la description de la relation entre charges de surface et potentiel électrochimique passe par la capacitance, qui est justement la stabilisation de la charge de surface (DFT) par le solvant (MM). Ainsi, un embedding électrostatique s'impose, c'est-à-dire la distribution des charges issues d'une dynamique moléculaire (MD) doit être réinjectée dans le calcul DFT. Notre contribution présente l'implémentation et l'utilisation de l'embedding électrostatique dans VASP, un code largement utilisé. Nous appliquons cette nouvelle fonctionnalité à l'évolution d'hydrogène (HER) sur MoS₂, un catalyseur prometteur pour lequel nous avons précédemment identifié les sites actifs par GC-DFT avec un solvant implicite.³ Figure 1 montre que selon le site actif l'impact du solvant est très différent : Pour la lacune de soufre le solvant implicite (VASPsol⁴) et l'embedding électrostatique (VASPEE) sont quasiment indistinguables. Par contre, pour le défaut d'anti-site (échange d'un S par un Mo), sur lequel une molécule d'eau peut facilement se rompre pour former un OH*, VASPEE prédit un effet de solvation beaucoup plus important, ce qui s'explique par la plus grande polarité de l'adsorbat et le fait que le solvant implicite a dû être ajusté vers « moins de solvation » pour que le solvant ne s'infiltre pas entre les couches de MoS₂.

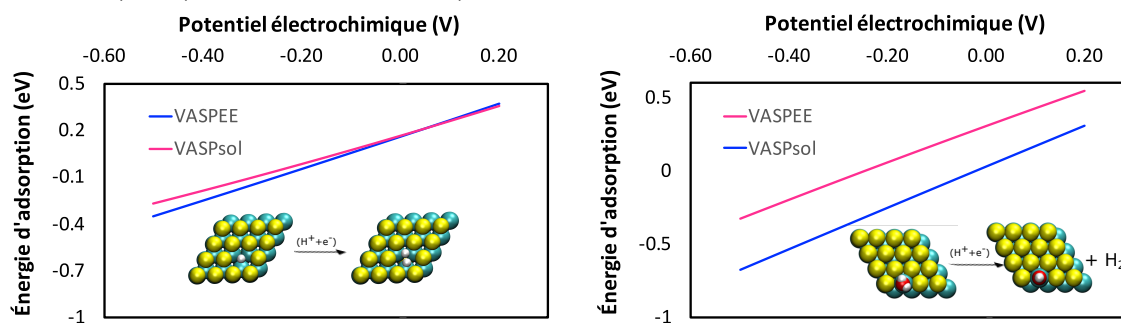


Figure 1. Énergie d'adsorption de ($H^+ + e^-$) en fonction du potentiel électrochimique calculée par VASPEE et VASPsol. Gauche : Adsorption de ($H^+ + e^-$) sur la lacune de soufre. Droite : Adsorption de ($H^+ + e^-$) sur l'anti-site.

VASPEE utilise 6000 configurations d'une MD de 6 ns avec un champs de force de type UFF.

Mots-Clefs: Solvation, électrocatalyse, embedding électrostatique, QM-MM

¹ N. Abidi, K. R. G. Lim, Z. W. Seh and S. N. Steinmann, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* (2020) 1–27.

² P. Clabaut, B. Schweitzer, A. W. Götz, C. Michel and S. N. Steinmann, *J. Chem. Theory Comput.* 16 (2020) 6539–6549.

³ N. Abidi, A. Bonduelle-Skrzypczak and S. N. Steinmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 25–26.

⁴ K. Mathew, V. S. C. Kolluru, S. Mula, S. N. Steinmann and R. G. Hennig, *J. Chem. Phys.* 151 (2019).

CO-22) Anisotropic magnetic field effects in the re-oxidation of cryptochrome in the presence of scavenger radicals

DEVIERS Jean;^{A,B} CAILLIEZ Fabien;^A DE LA LANDE Aurélien;^A KATTNIG Daniel^B

A) Institut de Chimie Physique, Université Paris Saclay, CNRS (UMR 8000), 15 avenue Jean Perrin, 91405 Orsay, France;

B) Department of Physics and Living Systems Institute, University of Exeter, Stocker Road, EX4 4QD Exeter, United Kingdom.

Contact: jean.deviere@universite-paris-saclay.fr

La boussole aviaire, comme bien d'autres instances de magnétoréception présentes dans la nature, est généralement associée à la protéine cryptochrome. L'hypothèse actuelle est que la magnétosensibilité de ces systèmes biologiques émerge lorsque la dynamique de spins de radicaux présents dans cette protéine rentre en compétition avec leur réaction concurrente de recombinaison. Le premier, et le plus largement accepté, modèle physique de ce phénomène implique une paire de radicaux. Cependant, de récentes études suggèrent que la magnétosensibilité pourrait être fortement renforcée avec une triade de radicaux, au sein de laquelle une paire dite « primaire » de radicaux réagit de façon spin-sélective avec un troisième radical. Nous testons ici la faisabilité de ce modèle pour la réaction de réoxydation de la coenzyme FAD (Flavine Adénine Dinucléotide) sous sa forme réduite FADH⁻, qui apparaît impliquée dans la magnétoréception photo-activée mais reste cependant irrécyclable avec le mécanisme standard de la paire de radicaux (Radical Pair Mechanism, ou RPM). En se basant sur les structures réalistes existantes de cryptochromes, nous prédisons la magnétosensibilité de divers systèmes tri-radicalaires comprenant la flavine semiquinone, un superoxyde, et un radical « scavenger » tyrosine ou ascorbyl. Nous considérons comme paramètres pertinents du système de multiples couplages hyperfins avec des spins nucléaires, l'orientation et la position relatives des radicaux, leur couplage via l'interaction dipolaire électron-électron, ainsi que la relaxation de spin pour le radical superoxyde dans la limite de décohérence instantanée, ce qui n'avait pas été fait précédemment. Nous démontrons que dans ces conditions réalistes, ces systèmes tri-radicalaires peuvent atteindre une magnétosensibilité supérieure à celle attendue de paires de radicaux, ce qui contribue à soutenir l'hypothèse du modèle de magnétoréception dit « dark-state », et pourrait avoir des implications pour d'autres réactions de recombinaison magnétosensible d'intérêt biologique.

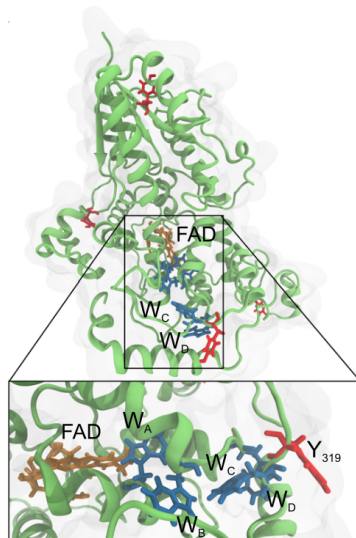


Figure 1. Représentation de la flavine semiquinone FADH⁻, d'une chaîne de tryptophanes impliqués dans un transfert d'électron en cascade, et d'une tyrosine radicalaire donnant lieu à une forte magnétosensibilité avec O₂⁻.

CO-23) Détermination de spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel par dynamique moléculaire polarisable

BOWLES Jessica,^A **JAHNIGEN Sascha**,^B **CALVO Florent**,^C **CLAVAGUERA Carine**,^A

A) Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR8000, 91405 Orsay, France; B) PASTEUR, Département de Chimie, ENS Paris – UMR8640 Université PSL, Sorbonne Université & CNRS, 24 rue Lhomond 75005 Paris, France; C) Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LiPhy), CNRS, Université Grenoble Alpes, 140 Avenue de la Physique - BP 87 38402 Saint Martin d'Hères, France.

Contact: jessica.bowles@universite-paris-saclay.fr

Vibrational circular dichroism (VCD) is the weak difference in absorption for chiral molecules between right- and left- polarized light in the infrared range. It has promising applications in pharmacology owing to its ability to determine absolute configurations of chiral molecules. The shape of VCD spectra is highly sensitive to minor changes in conformation and molecular interactions, which makes it a sensitive probe of conformational isomerism and solvation ¹.

As an alternative to methods based on explicit descriptions of electronic structure ² and to circumvent their limited sampling capabilities in time and space, we have attempted to simulate the VCD spectrum directly from molecular dynamics trajectories employing a polarisable force field, extending earlier efforts dedicated to the IR spectrum ³. In this presentation, we describe our implementation of VCD spectroscopy using the AMOEBA polarisable force field ⁴ in the Tinker software package ⁵. We also report our first applications to solvated and solid amino acids, emphasizing the roles of temperature and the environment on the VCD spectrum. To determine the accuracy of the force field, we compare our results to those obtained with first principle molecular dynamics.

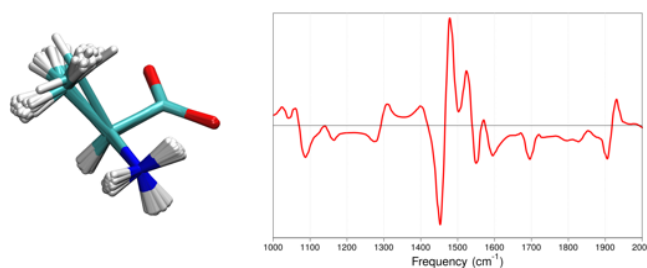


Figure 1. Superimposed snapshots from a MD simulation of alanine and its associated VCD spectrum

Mots-Clefs: VCD spectroscopy, Molecular dynamics, Fluxional molecules

- 1 Katia Le Barbu-Debus, Jessica Bowles, Sascha Jähnigen, Carine Clavaguéra, Florent Calvo, Rodolphe Vuilleumier, and Anne Zehnacker. Assessing cluster models of solvation for the description of vibrational circular dichroism spectra: synergy between static and dynamic approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(45):26047–26068, 2020.
- 2 Sascha Jähnigen, Arne Scherrer, Rodolphe Vuilleumier, and Daniel Sebastiani. Chiral crystal packing induces enhancement of vibrational circular dichroism. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(40):13344–13348, 2018.
- 3 Forian Thauay, Jana Chandramohan, Carine Clavaguéra, and Gilles Ohanessian. "Strategy for Modeling the Infrared Spectra of Ion-Containing Water Drops." *The Journal of Physical Chemistry A* 122, no. 3 (2018): 832-842.
- 4 Jay W Ponder, Chuanjie Wu, Pengyu Ren, Vijay S Pande, John D Chodera, Michael J Schnieders, Imran Haque, David L Mobley, Daniel S Lambrecht, Robert A DiStasio Jr, et al. Current status of the amoeba polarizable force field. *The journal of physical chemistry B*, 114(8):2549–2564, 2010.
- 5 J. W. Ponder. TINKER - Software Tools for Molecular Design (version 8). <http://dasher.wustl.edu/tinker> (accessed May 26th, 2021).

Posters

Posters- Session A- Mardi 28 Juin

PA-1) Rationalisation de la réaction d'aza-Michael en solvant explicite par extraction de descripteurs pertinents : une étude REG-IQA

CADOR Aël,^A TOGNETTI Vincent,^A JOUBERT Laurent^A et POPELIER Paul^B

A) COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, CNRS, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan cedex, France ; B) Manchester Institute of Biotechnology (MIB), 131 Princess Street, Manchester M1 7DN, Royaume-Uni

Contact : ael.cador@univ-rouen.fr

La réaction d'aza-Michael est une réaction très utilisée en chimie organique de par sa simplicité et son efficacité pour former des liaisons C-N sans recourir à des catalyseurs. L'influence du solvant est expérimentalement bien connue (la réaction est en effet favorisée dans les solvants polaires et difficile voire impossible dans les milieux apolaires) et la vitesse de cette transformation chimique peut-être prédite empiriquement par l'échelle d'électrophilie de Mayr³. Cependant, l'explication et la prédiction théoriques de ces résultats demeurent encore un défi⁴.

Cette étude théorique vise donc à étudier la réaction d'un ensemble d'accepteurs de Michael avec la méthylamine avec trois objectifs : expliquer le mécanisme de l'addition⁵, comprendre l'influence du solvant et rationaliser l'électrophilie de Mayr des différents accepteurs.

Pour ce faire, nous avons utilisé l'approche REG-IQA (*Relative Energy Gradient - Interacting Quantum Atoms*) qui couple la décomposition énergétique IQA⁶ (partition de l'énergie totale en termes intra- et interatomiques définis de façon non ambiguë) et l'analyse REG⁷ qui est une méthode robuste permettant la sélection des termes les plus pertinents le long du profil réactionnel sans avoir recours à l'intuition.

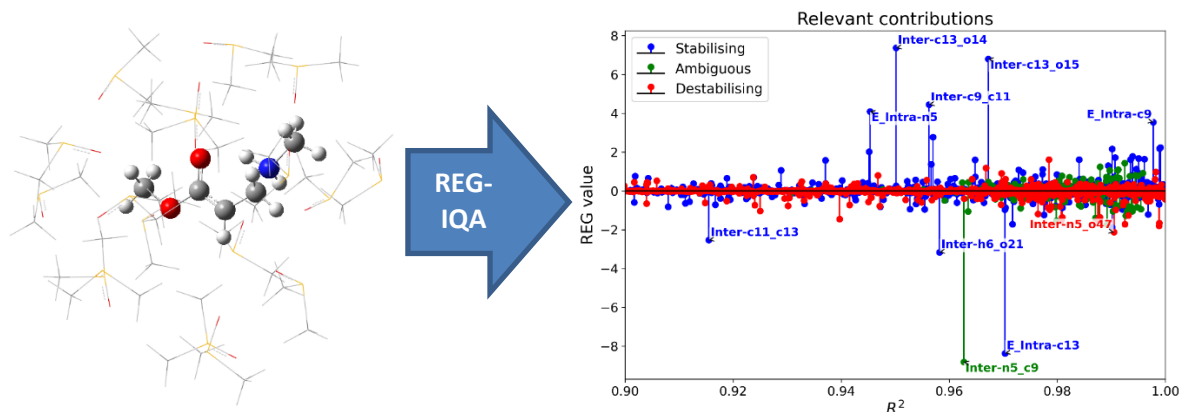


Figure 1. Analyse REG-IQA de la réaction de la méthylamine avec l'acrylate de méthyle

Mots-Clefs : Réaction d'aza-Michael, Réactivité chimique, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Décomposition « Interacting Quantum Atoms », Analyse « *Relative Energy Gradient* »

³ H. Mayr and M. Patz, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 33 (1994) 938–957.

⁴ G. Hoffmann, V. Tognetti, and L. Joubert, *J. Mol. Model.* 24 (2018) 281.

⁵ A. Cador, G. Hoffmann, V. Tognetti, and L. Joubert, soumis

⁶ M. A. Blanco, A. M. Pendás and E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 1096–1109.

⁷ J. C. R. Thacker and P. L. A. Popelier, *Theor. Chem. Acc.* 136 (2017) 86.

PA-2) Accurate simulation of excited state properties of solids

CAVIGNAC Théo;^{*} **LATOUCHE Camille**;^{*} **JOBIC Stéphane**^{*}

^{*}) *Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*

Contact: theo.cavignac@cnrs-imn.fr

Au cours des dix dernières années, la simulation des spectres de luminescence est devenue routinière dans les systèmes organiques et organométalliques. De nombreux travaux sur des petits et grands systèmes moléculaires ont démontré les progrès de ces calculs théoriques. Cependant, les méthodes utilisées ne sont généralement pas adaptées aux solides inorganiques. Pour dépasser cette limitation, nous avons récemment proposé une nouvelle approche pour simuler les spectres de luminescence de solides inorganiques.

Dans un premier temps, nous montrerons comment une approche hybride moléculaire/solide peut être utilisée pour certains systèmes.

Nous verrons ensuite comment la *constrained DFT* permet d'accéder à des transitions électroniques et comment nous combinons ces données avec les propriétés vibrationnelles pour construire un spectre de luminescence d'un solide périodique.

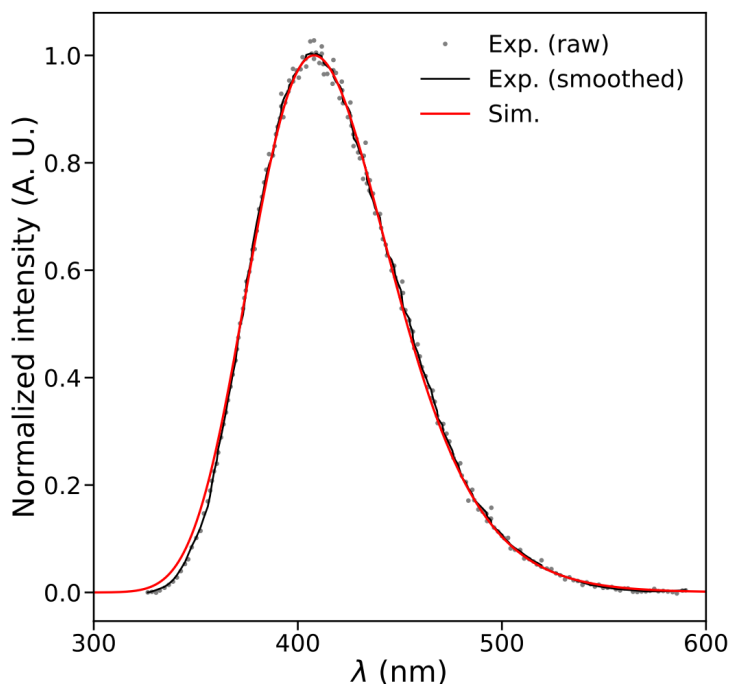


Figure 1. Exemple de simulation de spectre de luminescence comparé à l'expérience

PA-3) Métaux de la 1ère série de transition : états de spin et transfert de charge

CHAUSSY Léo;^A HUMBEL Stéphane;^A NAVA Paola^A

A) Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, iSm2, 13397, Marseille, France

Contact : leo.chaussy@univ-amu.fr

La faible disponibilité et le coût des métaux de transition de la deuxième et troisième série nous incite à explorer la chimie des métaux de la première série. Les avancées en synthèse rendent aujourd'hui possible la construction d'architectures moléculaires complexes autour de ces métaux et permettent d'accéder à une réactivité particulièrement riche, à l'image de celle que l'on observe dans les systèmes bio-inorganiques. Cela requiert cependant une compréhension détaillée de leurs propriétés électroniques, rendue possible par une approche computationnelle.⁸ Les méthodes basées sur la DFT et la TD-DFT sont les plus accessibles, mais leur précision est parfois difficile à évaluer, car les résultats peuvent varier selon les fonctionnelles choisies et le choix d'inclure ou non une partie d'échange Hartree-Fock. Les systèmes où plusieurs états de spin sont accessibles et ceux pour lesquels les transitions électroniques impliquent des transferts de charge sont particulièrement délicats à traiter. Dans ce cas, nous avons besoin de développer des stratégies calculatoires qui prennent en compte la nature potentiellement multiréférentielle de la fonction d'onde.

Nous nous sommes intéressés à l'évaluation précise de l'écart singulet-triplet dans des intermédiaires de réaction difficiles à isoler expérimentalement, ayant un impact direct sur la compréhension des mécanismes. L'exemple choisi, celui de complexes de cyclopentadienyl cobalt [CpCo] utilisé pour des réactions de cycloaddition, est caractéristique de ce cas de figure de mécanismes multi-états.⁹ Nous présenterons les résultats obtenus au moyen de différentes méthodes multiréférences telles que le MRCISD et CASPT2/RASPT2, et coupled cluster telles que CCSD(T), f12-CCSD(T) et f12-BCCD(T). Cela nous permettra d'évaluer les performances de plusieurs fonctionnelles de la densité ainsi que de revisiter les mécanismes de réaction proposés à ce jour.

Pour aller plus loin dans l'exploration des possibilités et limites des méthodes actuelles en chimie computationnelle, nous regardons la nature des états excités dans des complexes où le métal est entouré de structures moléculaires atypiques. Nous nous intéressons en particulier à des complexes triplets de cuivre-superoxo, où les effets d'environnement des première et deuxième sphères de coordination du métal sur la bande d'absorption caractéristique de type LMCT s'avèrent difficile à reproduire.¹⁰

Ce travail donnera l'occasion de discuter des stratégies à mettre en œuvre pour traiter les effets de corrélation statique et dynamique dans des complexes où les espaces actifs nécessaires dépassent les limitations actuelles des méthodes CASSCF et nécessitent de réduire les dimensions de la fonction de référence (RASSCF, DMRG).

Mots-Clefs: DFT, RASPT2, Coupled-Cluster, DMRG, Réactivité multi-états

⁸ G. Qiu, D. Diao, L. Chaussy, S. Michaud-Chevalier, P. Nava, A. Martinez, C. Colombari, *Dalton Trans.* (accepted)

⁹ M. Delorme, A. Punter, R. Oliveria, C. Aubert, Y. Carissan, J.-L. Parrain, M. Amatore, P. Nava and L. Commeiras, *Dalton Trans.*, 2019, 48, 15767-15771.

¹⁰ M. Bhadra, J. Y. C. Lee, R. E. Cowley, S. Kim, M. A. Siegler, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 9042–9045.

PA-4) Description dynamique d'un échange photo-induit de ligand dans un complexe polypyridine de ruthénium en solution aqueuse

DIXON Isabelle;^A ALARY Fabienne;^A CUNY Jérôme^A

A) Laboratoire de Chimie et physique quantiques, FeRMI, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, Toulouse, France.

Contact: jerome.cuny@irsamc.ups-tlse.fr

La compréhension des mécanismes réactionnels se déroulant dans les états excités est un défi pour les chimistes expérimentaux et théoriciens. Parmi eux, la photolibération de ligands à partir de complexes Ru(II) a été exploitée à des fins de synthèse, pour déclencher des mouvements moléculaires ou pour libérer des espèces biologiquement actives. La compréhension de ces mécanismes nécessite la description des états excités, en particulier ceux de type transfert de charge métal-ligand (MLCT) et métal-centré (MC). Plusieurs études ont ainsi montré que la topologie de la surface d'énergie potentielle excitée triplet la plus basse (³PES) est cruciale dans l'efficacité de la photolibération du ligand ^{11,12,13}.

Il apparaît que les effets de solvant peuvent être importants pour de tels mécanismes, en particulier quand ils ont lieu en milieu aqueux ¹⁴. Dans ce cas, une description implicite du solvant n'est pas suffisante et une description statique du mécanisme peut être limitée. Nous présenterons ici une étude récente qui démontre comment le mécanisme complet de photolibération d'un ligand soufré suivi de la capture d'une molécule d'eau a pu être décrit en DFT par les outils de la dynamique moléculaire ¹⁵. Une séquence d'étapes de relaxation (pyramide carrée - bipyramide trigonale) et de changements de spin est impliquée et sera discutée.

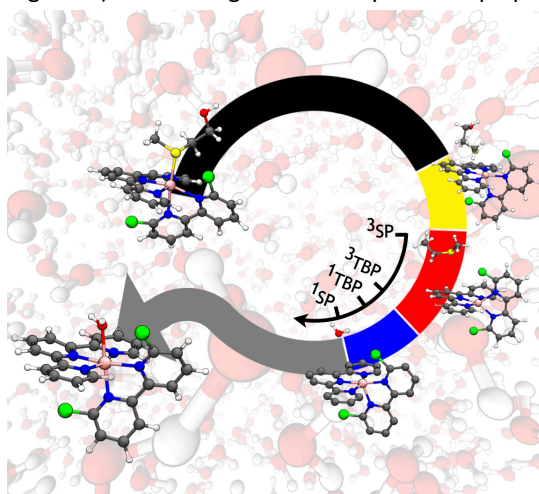


Figure 1. Mécanisme de photo-libération d'un ligand soufré en milieu aqueux obtenu par dynamique moléculaire.

Mots-Clefs: Dynamique moléculaire, états excités, solvant explicite, réactivité, complexe de métal de transition

¹¹ A.J. Göttle, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, I.M. Dixon, J.-L. Heully, A. Bahreman, S.H.C. Askes and S. Bonnet, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4448.

¹² I.M. Dixon, J.-L. Heully, F. Alary, and P.I.P. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27765.

¹³ A. Soupart, F. Alary, J.-L. Heully, P.I.P. Elliott, and I.M. Dixon, *Coord. Chem. Rev.* 408 (2020) 213184.

¹⁴ J.-A. Cuello-Garibo, E. Perez-Gallent, L. van der Boon, M.A. Siegler, S. Bonnet, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 4818

¹⁵ I.M. Dixon, S. Bonnet, F. Alary, J.Cuny, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 7278

PA-5) A selected configuration interaction study of ground- and excited-state dipole moments and oscillator strengths

DAMOUR Yann,^A CAFFAREL Michel,^A KOSSOSKI Fabris,^A SCEMAMA Anthony,^A LOOS Pierre-François.^A

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626), Université Paul Sabatier, CNRS, UPS, France.

Contact: yann.damour@irsamc.ups-tlse.fr

In UV/Vis spectroscopy, the dipole moments, the transition dipole moments and oscillator strengths are valuable quantities that allow to have a better understanding of the underlying excitation processes. However, from a computational point of view, obtaining accurate values of such one-electron properties is very challenging, since they highly depend on the basis set, the underlying formalism, and also the gauge in the case of oscillator strengths.¹ The usual way to compute these properties is to rely on high-order linear-response (LR) or equation-of-motion (EOM) coupled-cluster (CC) calculations. Furthermore, obtaining near complete basis set limit (CBS) values requires calculations with an increasing number of one-electron basis functions. As a consequence of the computational cost of high-order CC methods, like CCSDTQ, the calculations in large basis sets can only be done with low-order CC methods, like CCSD or CC2. Unfortunately, these latter methods generally provide results with a non-negligible difference compared with CCSDTQ.² Thus, even if CCSD is generally taken as reference to benchmark cheaper computational methods (like time-dependent density-functional theory for example),³ it is not always the best option since it inherently carries an error. In the present poster, we investigate the range of applicability of a selected configuration interaction (SCI) method known as CIPSI^{4,5} for the computation of near full CI quality ground- and excited-state dipole moments and oscillator strengths.

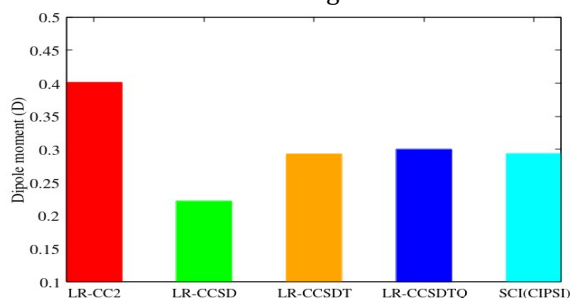


Figure 1. Dipole moment of the first excited state of BF, computed at different levels of theory and with the aug-cc-pVTZ basis set.²

Mots-Clefs: electronic structure methods, configuration interaction, dipole moments, oscillator strengths, spectroscopy.

- 1 Chrayteh, A.; Blondel, A.; Loos, P.-F.; Jacquemin, D., *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (1), 416–438.
- 2 Sarkar, R.; Boggio-Pasqua, M.; Loos, P.-F.; Jacquemin, D., *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (2), 1117–1132.
- 3 Hait, D.; Head-Gordon, M., *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14* (4), 1969–1981.
- 4 Giner, E.; Traore, D.; Pradines, B.; Toulouse, J., *J. Chem. Phys.* **2021**, *155* (4), 044109.
- 5 Garniron, Y.; Applencourt, T.; Gasperich, K.; Benali, A.; Ferté, A.; Paquier, J.; Pradines, B.; Assaraf, R.; Reinhardt, P.; Toulouse, J.; Barbaresco, P.; Renon, N.; David, G.; Malrieu, J.-P.; Veril, M.; Caffarel, M.; Loos, P.-F.; Giner, E.; Scemama, A., *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (6), 3591.

PA-6) Rigorous extraction of magnetic exchange couplings in compounds with several magnetic centres: the *recomposition* method

DAVID Grégoire;^A MALRIEU Jean-Paul;^B FERRÉ Nicolas;^C LE GUENNIC Boris^A

A) Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, 35000 Rennes, France ; B) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 31062 Toulouse, France; C) Aix Marseille University, CNRS, ICR, Marseille, France.

Contact: gregoire.david@univ-rennes1.fr

Molecules with remarkable magnetic properties, such as *Single-Molecule Magnets*, have been attracting much attention over the last decades for their potential technological applications as elementary building blocks in Quantum Technologies or Molecular Spintronics.¹⁶ Indeed, molecules have the advantage of being highly versatile, with a possible design of compounds with predefined magnetic properties. In this aim, compounds with multiple magnetic centres, for instance with *f*- and *d*-metal ions or radical ligands, are particularly interesting since the couplings between centres may play a key role in the control of the global magnetic behaviour.¹⁷

However, the theoretical evaluation of the magnetic exchange couplings in these systems is particularly challenging. On the one hand, wave-function theory-based methods are the reference approach but their computational cost is most of the time prohibitive in these very large compounds. On the other hand, it is possible to compute these couplings in Kohn-Sham density functional theory (KS-DFT) by means of the **broken-symmetry (BS) approach** but this strategy is not exempt of important theoretical questions. Among them, one may mention the problem of the spin contamination which is very often neglected, whilst at the heart of this formalism, as well as the dependence of the couplings on the choice of the determinants used to compute them.

In this communication, I will present a new method to compute magnetic exchange couplings in multicentre systems in BS KS-DFT, the so-called *recomposition* method. Based on the effective Hamiltonian theory, this approach proposes to properly extract the relevant physical contributions of the coupling to rigorously evaluate an overall quantity free from spin contamination, following the strategy of our previous works in the context of two-magnetic-centres systems.^{18,19,20} In addition, this strategy offers a powerful rationalisation tool through this decomposition to go beyond the only numerical value of the couplings. This method is applied on a series of 3 and 4 copper ions-based compounds (Figure 1).

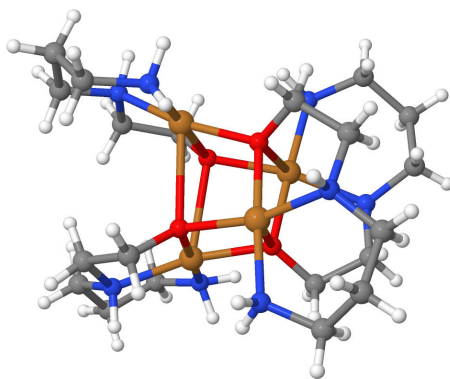


Figure 1. One of the Cubane-like compound studied $[\text{Cu}_4(\text{N}(\text{2-hydroxyethyl})\text{-1,3-propanediamine})_4]$.

Mots-Clefs: Molecular Magnetism, DFT, Broken-Symmetry Approach, Magnetic Exchange Coupling

¹⁶ E. Coronado, *Nature Reviews Materials*, 5 (2019) 87–104.

¹⁷ J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nature Chemistry*, 3 (2011) 538–542

¹⁸ G. David, N. Guihéry, N. Ferré, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13 (2017) 6253–6265.

¹⁹ G. David, N. Ferré, G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *Journal of Chemical Physics*, 153 (2020) 054120.

²⁰ G. David, G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *Journal of Chemical Physics*, 153 (2020) 194107.

PA-7) Étude théorique de la redistribution de l'énergie vibrationnelle dans des agrégats de CO

DEL FRÉ Samuel^A ; **RIVERO SANTAMARIA Alejandro**^A ; **TOUBIN Céline**^A ; **DUFLOT Denis**^A ; **MONNERVILLE Maurice**^A

A) Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 – PhLAM – Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

Contact : samuel.del-fre@univ-lille.fr

Dans les régions les plus froides (≈ 10 K) du milieu interstellaire, la plupart des espèces moléculaires à part H_2 s'accumulent sur les grains de poussière pour former des manteaux de glaces, jouant le rôle de réservoirs moléculaires particulièrement riches. Néanmoins, de larges quantités d'espèces en phase gazeuse sont également détectées dans ces régions et leur existence peut être expliquée par des processus de désorption à la surface des glaces. Parmi ces processus, on retrouve la désorption induite par rayonnement ultraviolet (UV), appelée photodésorption UV, qui a fait l'objet de plusieurs études expérimentales notamment dans le cas de $CO^{21,22}$, deuxième espèce la plus abondante du milieu interstellaire. Il a été montré que cette photodésorption UV dans des glaces pures et mixtes de CO suivait un mécanisme indirect de « *Desorption Induced by Electronic Transition* » (DIET).²³ Le travail présenté ici, dans ce contexte astrochimique et dans le cadre de l'ANR PIXyES « *Photodesorption Induced by UV-X-rays and Electrons on ice Surfaces* », concerne l'étude théorique, à l'échelle moléculaire, de la redistribution de l'énergie après excitation UV dans des glaces pures de CO. L'approche retenue est la dynamique moléculaire, soit *ab initio* (AIMD) avec le logiciel VASP, soit basée sur un champ de force classique²⁴. En particulier, l'accent est mis sur la fin du mécanisme DIET où l'énergie électronique de la molécule excitée, redistribuée sur certains états vibrationnels élevés de son état fondamental électronique, se transfère aux molécules voisines induisant ou non une désorption. Pour se faire, une approche par agrégats est utilisée pour modéliser la structure amorphe de la glace de CO. Ces agrégats optimisés puis thermalisés à des températures similaires à celles du milieu interstellaire sont ensuite utilisés dans des simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles une molécule de CO sélectionnée aléatoirement, est excitée dans un niveau vibrationnel élevé ($\nu \approx 40 \leftrightarrow E \approx 8$ eV) correspondant à l'énergie acquise par la molécule après excitation UV. La redistribution de cette énergie vibrationnelle dans les agrégats est analysée pour les deux méthodes de dynamique moléculaire utilisées dans cette étude.

Mots-Clefs : glace interstellaire, monoxyde de carbone, dynamique moléculaire classique & *ab initio*, redistribution d'énergie vibrationnelle

²¹ M. Bertin, E.C. Fayolle, C. Romanzin, K.I. Öberg, X. Michaut, A. Moudens, L. Philippe, P. Jeseck, H. Linnartz, and J.-H. Fillion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9929 (2012).

²² E.C. Fayolle, M. Bertin, C. Romanzin, X. Michaut, K.I. Öberg, H. Linnartz, and J.-H. Fillion, *Astrophys. J.* **739**, L36 (2011).

²³ M. Bertin, E.C. Fayolle, C. Romanzin, H.A.M. Poderoso, X. Michaut, L. Philippe, P. Jeseck, K.I. Öberg, H. Linnartz, and J.-H. Fillion, *Astrophys. J.* **779**, 120 (2013).

²⁴ M.C. van Hemert, J. Takahashi, and E.F. van Dishoeck, *J. Phys. Chem. A* **119**, 6354 (2015).

PA-8) Caractérisation computationnelle des propriétés optiques non linéaires en solution et en cluster de photoswitches moléculaires ; Azobenzène et adduits donneur-accepteur de Stenhouse (DASA)

Angela Dellai^A, Simon Dubuis^A, Vincent Rodriguez^A, Claire Tonnelé^B, Frédéric Castet^A

A) Institut des Sciences Moléculaires (ISM), University of Bordeaux, 351 Cours de la Liberation, 33405, France

B) Donostia International Physics Center (DIPC), Spain

Contact: angela.dellai@u-bordeaux.fr (<http://phonon.ism.u-bordeaux.fr>)

Les photoswitches moléculaires ont été largement étudiés dans le développement de l'optoélectronique et de la photonique, comme dans les mémoires optiques. L'exploitation de la réponse optique non linéaire (NLO) des molécules dans le processus de lecture, en particulier la génération de seconde harmonique (SHG), permet l'utilisation de la longueur d'onde du proche infrarouge, ce qui confère un processus de lecture non destructif. Deux familles de composés photochromiques ont été étudiées du point de vue du calcul. Il s'agit des dérivés bien connus de l'azobenzène et d'une nouvelle classe, les adduits donneur-accepteur de Stenhouse (DASA), synthétisés pour la première fois en 2014²⁵. Les dérivés de l'azobenzène sont les plus couramment utilisés pour la fonctionnalisation de surface, tandis que les DASA n'ont jamais été signalés jusqu'à présent et leur intérêt s'étend en vertu de leur photochromisme réversible. L'altération de la conjugaison des π -électrons au sein des molécules provoquée par la photoisomérisation induit un changement significatif de la réponse OLN entre les deux formes (Figure 1a). Cela trouve une application potentielle dans un matériau et un dispositif d'ONL photosensible. Une première étude concerne la simulation des propriétés optiques en solution d'une série de composés Azobenzène et DASA qui diffèrent par des schémas de substitution, jouant en particulier sur la force des unités donneur (D) et accepteur (A) d'électrons, afin de capturer la relation structure-propriétés. Les calculs sont effectués avec la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) dans le chloroforme simulé avec le modèle de continuum polarisable. Les résultats théoriques sont validés par le bon accord avec les données expérimentales et les réponses SHG des formes harmonophores sont rationalisées par l'approximation à deux états (TSA).

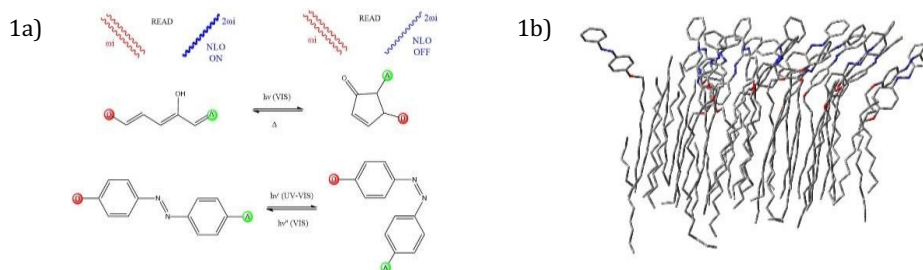


Figure 1 : a) Représentation schématique du DASA en haut et du dérivé de l'azobenzène en bas. b) Exemple d'un cluster de chaîne alkyle avec une couverture de 50% par fonctionnalisation avec l'azobenzène trans.

Comme première étape vers la simulation de surfaces optiques non linéaires photosensibles, qui est la perspective du projet, nous avons caractérisé des clusters d'azobenzène fonctionnalisés avec des chaînes alkyle (Figure 1b). L'impact des interactions intermoléculaires sur les réponses OLN a été étudié en calculant le SHG de clusters de taille croissante, avec un intérêt particulier pour le contraste dans la première hyperpolarisabilité. Les systèmes ont été extraits de trajectoires MD rapportées précédemment². Afin de caractériser ces grands systèmes, une nouvelle méthode simplifiée, appelée sTD-DFT³, a été utilisée. Son intérêt réside dans la possibilité de traiter l'ensemble du système au niveau quantique et ses résultats ont été comparés à ceux d'une étude antérieure², où l'environnement était remplacé par un ensemble de charges ponctuelles.

Mots-Clefs: Propriétés optiques non linéaires, génération de seconde harmonique, photoswitch moléculaire.

¹ Helmy, S. et al, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (23), 8169–8172

² Tonnelé C. et al, Chem. Mater. 2019, 31, 17, 6759–6769

³ Grimme S., de Wergifosse M., Chem. Phys. 2018, 149, 024108

PA-9) Modélisation de surfaces d'énergie potentielle pour des états électroniques couplés pour des calculs de dynamique quantique

GALIANA Joachim^A; **LASORNE Benjamin^A**

A) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

Contact: joachim.galiana@umontpellier.fr

Dans cette présentation, nous aborderons l'utilisation des intersections coniques et de leur caractérisation pour modéliser, avec peu de dimensions, des surfaces d'énergie potentielle (PESs) d'états électroniques couplés de briques élémentaires de poly-phénylène(ethynylène) (PPE). Les PESs sont reproduites grâce à un modèle de Hamiltonien à couplage vibronique linéaire et quadratique (LVC et QVC).²⁶ De tels modèles diabatiques de PESs servent alors à mener des calculs de dynamique quantique (propagation dans le temps de paquets d'onde nucléaire *via* MCTDH). Ces modélisations servent différents intérêts, dont des études spectroscopique (spectres d'absorption et d'émission) ou de la dynamique en temps réel (transferts de population).

Ici, le paysage énergétique de deux PPE différents sera présenté, en se concentrant sur la méthodologie suivie pour trouver et caractériser des intersections coniques minimales dans ces composés. Ensuite, les modèles de basse dimension de PESs seront présentés avec les paramètres associés, calibrés sur la base de calculs *ab initio* des états excités (TD-DFT). Enfin, nous discuterons les résultats de propagation de paquets d'onde nucléaires sur de telles PESs.

Le premier composé étudié est nommé m22 (Fig. 1, gauche), et est le plus simple des PPE méta-substitués. Son spectre d'absorption est similaire à celui d'un bloc non substitué de tolane (p2), et a déjà été étudié expérimentalement et numériquement.^{27,28} En revanche, son spectre d'émission présente un déplacement de Stokes anormal, non observé pour le tolane²⁹. Ce travail se propose d'étudier ce déplacement de Stokes en se basant sur l'étude des modes normaux principaux intervenant dans les transitions vibroniques.

Le second composé étudié est un PPE triplement substitué mais non-totalement symétrique, nommé d223 (Fig. 1, droite). Ce composé est le premier des PPEs dans lequel peuvent se produire des transferts d'énergie d'excitation (absorption, transfert, émission ou conversion) d'une branche à une autre. Les études de dynamique quantique sur ce composé apporte alors des informations sur les populations électroniques et leur dynamique, tout en prenant en compte dans les modèles la présence d'intersections coniques et de couplages non-adiabatiques.

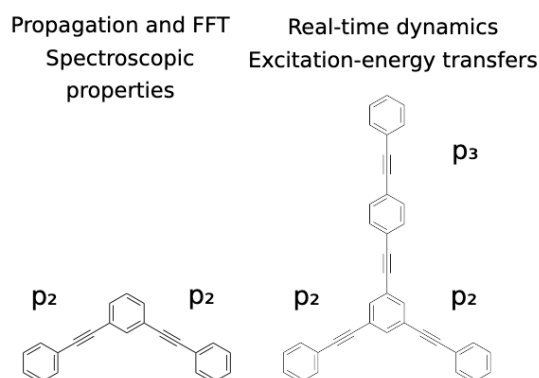


Figure 1: m22 (gauche) et d223 (droite)

Mots-Clefs : spectroscopie UV-vis, intersection conique, dynamique quantique

²⁶Köppel, H. et al. J. Wiley & Sons, Ltd 59–256 (1984).

²⁷Ho, E. et al. Computational and Theoretical Chemistry 1156, 25–36 (2019).

²⁸Ho, E. et al. The Journal of Chemical Physics 146, 164303 (2017).

²⁹Chu Q. et al. Spectrochimica Acta Part A 60, 1459-1467 (2004).

PA-10) Études préliminaires des collisions inélastiques de l'eau avec l'argon

Ricardo M. GARCIA VAZQUEZ^A, Lisan D. CABRERA GONZALEZ^B, Otoniel DENIS ALPIZAR^C; Thierry STOECKLIN^A

A) Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5255, 33405 Talence Cedex, France

B) Doctorado en Fisicoquímica Molecular, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andres Bello, República 275, Santiago, Chile

C) Núcleo de Astroquímica y Astrofísica, Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Av. Pedro de Valdivia 425, Providencia, Santiago, Chile

Contact: thiery.stoecklin@u-bordeaux.fr

L'eau est l'une des molécules les plus abondantes dans l'univers. C'est la molécule polyatomique la plus abondante dans notre galaxie et la troisième molécule la plus abondante dans le milieu interstellaire après H₂ et CO, où elle joue un rôle important pour la chimie des nuages interstellaires. Des transitions mettant en jeu certains de ses niveaux ro-vibrationnellement excités ont été récemment détectés et il devient indispensable de connaître ses taux de collision avec les éléments les plus abondants dans le milieu interstellaire (H₂, He, H, et e⁻). De telles études existent pour le niveau vibrationnel fondamental et considérant l'eau comme un rotateur rigide³⁰³¹³². La méthodologie nécessaire pour traiter les niveaux vibrationnellement excités qui prend en compte le couplage entre le pliage et la rotation de la molécule d'eau a été récemment développée³³³⁴. Elle doit maintenant être testée par comparaison avec l'expérience et des données expérimentales sont d'ores et déjà disponibles pour les collisions avec l'argon. C'est la raison, pour lesquelles ce système a été choisi, de nouvelles expériences impliquant des niveaux vibrationnellement excités étant par ailleurs en cours au laboratoire. Afin de pouvoir effectuer les calculs de dynamique, une nouvelle surface d'énergie potentielle 4D a été développée qui inclut l'angle de pliage et décrit rigoureusement les comportements à longue et courte portée. Des premiers calculs de dynamique inélastique ont été réalisés et comparés aux données expérimentales ainsi qu'aux résultats des études théoriques menées précédemment. Ces premiers résultats seront présentés et analysés.

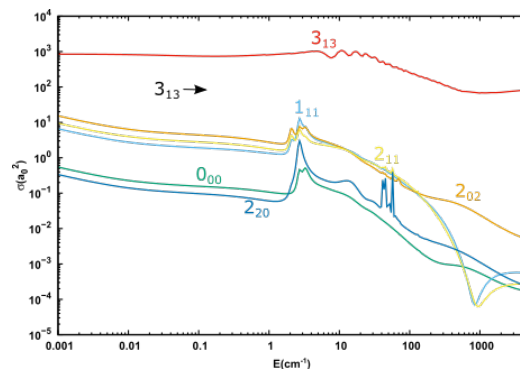


Figure 1. Section Efficace de désexcitation rotationnelle pour l'état 3₁₃

Mots-Clefs: Dynamique collisionnelle, Surface d'énergie potentielle, Milieu interstellaire.

³⁰ F. Daniel, M.-L. Dubernet and A. Grosjean, A&A, 536 (2011) A76

³¹ F. Daniel, A. Faure, P. J. Dagdigian, M.-L. Dubernet, F. Lique, G. Pineau des Forêts, MNRAS, 446, 2312 (2015)

³² A. Faure, J. D. Gorfinkiel, J. Tennyson, MNRAS, 347, 323(2004)

³³ T. Stoecklin., O. Denis-Alpizar, A. Clergerie, P. Halvick, A. Faure, Y. Scribano, J. Phys. Chem. A. 123, 5704 (2019)

³⁴ T. Stoecklin, L. D. Cabrera-González, O. Denis-Alpizar, D. Páez-Hernández, J. Chem. Phys. 154, 144307 (2021)

PA-11) Excitations fines et hyperfines des isotopologues de CCS induites par He

GODARD PALLUET Amélie^A LIQUE François^A

A) Université de Rennes 1, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) - UMR 6251, 263 avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France.

Contact: amelie.godard@univ-rennes1.fr

Les conditions physiques des milieux interstellaires sont dérivées des spectres capturés par les télescopes. L'interprétation de ces spectres nécessite de connaître la population des niveaux d'énergies des espèces chimiques présentes. Toutefois, dans le milieu interstellaire, l'équilibre thermodynamique local n'est que rarement atteint. La détermination de ces populations et de l'intensité des raies se fait alors par un modèle de transfert radiatif, prenant en compte à la fois les transitions radiatives et collisionnelles. Les transitions radiatives sont caractérisées par les coefficients d'Einstein, pour lesquels des formules analytiques existent, et les transitions induites par collision sont caractérisées par les taux de collision. Ces derniers sont spécifiques à chaque système collisionnel considéré, et leurs déterminations en laboratoire est très compliquées ; les modèles de transfert radiatif reposent donc presque exclusivement sur des données théoriques. Les données collisionnelles sont obtenus grâce à des calculs de diffusion basés sur une surface d'énergie potentielle (SEP) qui décrit l'interaction électronique entre les partenaires de collision.

Le radical $\text{CCS}(\Sigma^+)$ et ses isotopologues ont été détectés dans plusieurs nuages moléculaires, y compris TMC-1, et dans l'enveloppe circumstellaire IRC+10216.¹⁻³ Les taux de collision pour ce radical et ses isotopologues n'existent pas dans la littérature. De fait, les astrophysiciens utilisent les taux du radical OCS pour estimer ceux de CCS.² Toutefois, le radical CCS présente un grand écartement des niveaux de structure fine, ce qui rend cette estimation complexe, et la modélisation des lignes spectrales difficiles.¹ De fait, les taux de collision du radical CCS doivent être déterminés de manière précise.

La SEP utilisée pour les calculs de diffusion en approche close-coupling a été obtenue grâce à la méthode RCCSD(T) avec une base d'orbitale atomique aVQZ et des fonctions de liaison. Nous présenterons des taux de collision d'état-à-état précis pour des températures entre 5 et 50 K pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ et $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$. La structure hyperfine des isotopologues $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ et $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ a été prise en compte pour fournir des taux de collision de structure hyperfine pour des températures entre 5 et 20 K.

L'abondance relative des isotopologues pourra fournir des indices quant à l'abondance des espèces parentes du radical, ainsi qu'aux mécanismes de sa formation.⁴ De plus, le rapport entre l'abondance de NH_3 et de CCS permettra de caractériser le stade d'évolution des nuages moléculaires sombres.²

Mots-Clefs: Astrochimie, dynamique moléculaire, structure moléculaire, milieu interstellaire

³⁵¹ S. Saito, K. Kawaguchi, S. Yamamoto, M. Ohishi, H. Suzuki, N. Kaifu, *ApJ*. 317 (1987) L115-L119

² H. Suzuki, S. Yamamoto, M. Ohishi, N. Kaifu, S. Ishikawa, Y. Hirahara, S. Takano, *ApJ*. 392 (1992) 551-570

³ J. Cernicharo, M. Guélin, H. Hein, C. Kahane, *A&A* 181 (1987) L9-L12

⁴ M. Ikeda, Y. Sekimoto, S. Yamamoto, *J. Mol. Spectrosc.* 185 (1997) 21-25

PA-12) Étude par la chimie quantique de chromophores pour des applications OLED

HODEE Maxime;^A ACHELLE Sylvain;^A KATAN Claudine;^A FIHEY Arnaud^A

A) Univ Rennes 1, ENSCR, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, 35700 Rennes, France

Contact: maxime.hodee@univ-rennes1.fr

Dans le contexte de crise écologique dans lequel nous vivons, le développement de nouveaux systèmes d'éclairage est crucial. En effet, l'éclairage vaut aujourd'hui pour environ 20% de la consommation électrique globale. L'essor de systèmes organiques pour l'éclairage (OLEDs) dans un but d'abaissement de la facture énergétique a permis le développement de différentes méthodes de production de lumière, permettant d'obtenir par exemple de la lumière blanche¹ ou d'améliorer les propriétés de fluorescence par le biais de mécanismes comme la Fluorescence Retardée Activée Thermiquement (TADF).² Dans ce contexte, les calculs théoriques permettent la rationalisation de résultats expérimentaux ainsi que la prédiction de caractéristiques relevant de la fluorescence. L'outil de choix pour ces études est généralement la TD-DFT, permettant d'accéder aux propriétés optiques (absorption et émission verticales) de façon qualitative à un coût calculatoire raisonnable. Cependant, cette méthodologie peut avoir ses limites, en particulier vis-à-vis de la précision obtenue ou de mécanismes non pris en compte par les méthodologies classiquement utilisées, en particulier les mécanismes de désexcitation non-radiatifs.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à des dérivés diaziniques fonctionnant en tant que fluorophore pour des OLEDs de 1^{ère} génération, et de chromophores potentiellement sujets à de la TADF pour des OLEDs de 3^{ème} génération. Nous avons voulu dépasser le cadre de la simple étude des transitions verticales obtenues par TD-DFT, et pour ce faire nous sommes intéressés à des méthodes de calculs vibroniques permettant d'aborder les mécanismes de désexcitation non-radiative, en prenant en compte le couplage électron-vibration.³ Pour obtenir une approche quantitative des grandeurs pertinentes à la TADF, nous discuterons de la nécessité d'utiliser une approche fonction d'onde avec des calculs de Coupled Cluster approximatés (CC2). Pour ces dérivés du cycle diazine (pyrimidine, pyrazine, quinoxaline, ...), nous discuterons des avantages et des limites des différentes approches utilisées. Enfin, l'utilisation de ces méthodes est nécessaire pour la calibration de méthodes semi-empiriques tel que la DFTB, dans une optique de criblage de systèmes diaziniques ou d'études d'interactions complexes dans des matériaux.

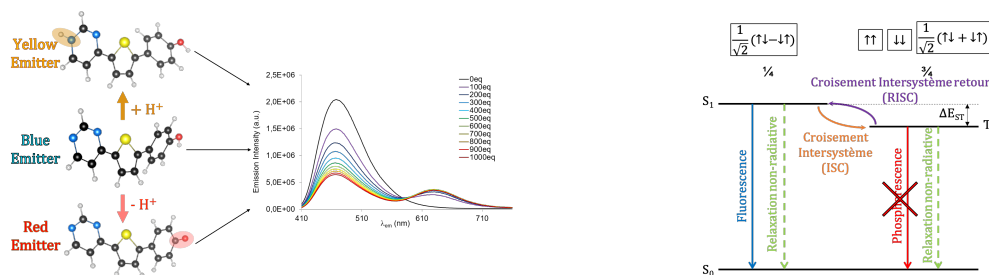


Figure 1. Émission de lumière blanche pour une application White OLEDs (WOLEDs)¹ (gauche) et mécanismes mis en jeu lors du phénomène de TADF² (droite).

Mots-Clefs: TD-DFT, CC2, DFTB, TADF, OLEDs

¹ M. Hodée, A. Lenne, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, C. Katan, S. Achelle and A. Fihey, *New J. Chem.*, 45 (2021), 19132–19144.

² S. Achelle, M. Hodée, J. Massue, A. Fihey and C. Katan, *Dyes and Pigments*, 200 (2022), 110–157.

³ Y. Liu, D. Aranda and F. Santoro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021), 16551–16563.

PA-13) Décomposition énergétique IQA et analyse REG dans le code ADF

JOUBERT Laurent; TOGNETTI Vincent

COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan cedex, France

Contact: laurent.joubert@univ-rouen.fr

Durant cet exposé, je rappellerai, en premier lieu, les principales caractéristiques de la décomposition énergétique IQA³⁶ (Interacting Quantum Atoms) dans le contexte de la théorie QTAIM³⁷ (Quantum Theory of Atoms in Molecules) de Richard Bader. Cette approche permet, pour tout type de structure moléculaire, de décomposer son énergie en une somme de termes intraatomiques et interatomiques. Chaque terme intraatomique comprend, d'une part, l'énergie cinétique électronique de cet atome ainsi que les interactions électrons-noyaux et électrons-électrons au sein de ce même atome. Quant aux interactions interatomiques, elles contiennent le restant de l'énergie potentielle, à savoir, pour chaque terme, la répulsion des noyaux ainsi que l'ensemble des interactions monoélectroniques et biélectroniques entre ces atomes. D'un point de vue chimique, cet outil permet, entre autres, de décomposer une énergie d'interaction interatomique en un terme caractérisant la covalence (énergie d'échange-corrélation) et un autre caractérisant l'ionicté (énergie coulombienne). Je présenterai par la suite l'analyse REG³⁸ (Relative Energy Gradient), développée récemment par le groupe du Professeur Popelier, qui consiste à extraire de manière automatique les principales interactions IQA intraatomiques et/ou interatomiques expliquant les variations de l'énergie totale d'un système chimique le long d'un profil énergétique. Enfin, je développerai notre stratégie d'implémentation de l'approche IQA/REG dans le cadre du code de calcul DFT ADF³⁹ (Amsterdam Density Functional).

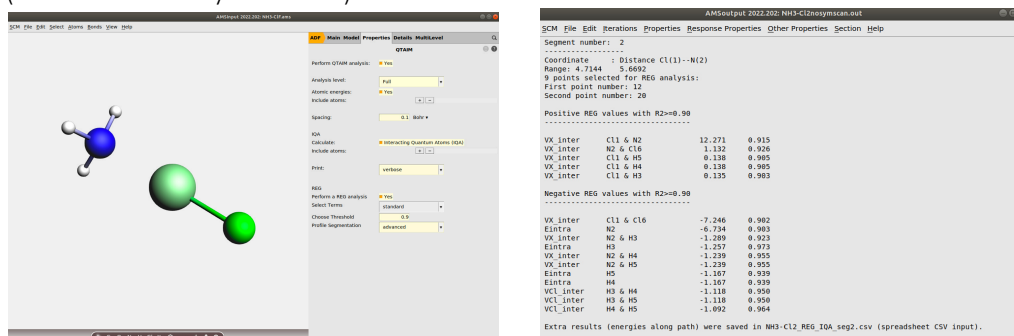


Figure 1. Entrée/Sortie IQA/REG via la GUI du code ADF

Mots-Clefs: Quantum Theory of Atoms in Molecules, Interacting Quantum Atoms, Relative Energy Gradient, ADF

³⁶ J. M. Guevara-Vela, E. Francisco, T. Rocha-Rinza, and Á. Martín Pendás, *Molecules* 25 (2020) 4028.

³⁷ R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK (1990).

³⁸ J. C. R. Thacker, P. L. A. Popelier, *Theor. Chem. Acc.* 136 (2017) 86.

³⁹ ADF 2022 development version, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

PA-14) Au sujet de la deuxième hyperpolarisabilité de la *p*-nitroaniline : effets de la corrélation électronique et aspects numériques

KAKA Komlanvi Sèvi;^A BEAUJEAN Pierre;^A CASTET Frédéric;^B CHAMPAGNE Benoît;^A

A) *Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale (UCPTS), Namur Institute of Structured Matter (NISM), Université de Namur, Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur (Belgique).*

B) *Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR CNRS 5255), Université de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence (France).*

Contact : komlanvi-sevi.kaka@unamur.be

A l'échelle moléculaire, la deuxième hyperpolarisabilité (γ) caractérise les réponses optiques non linéaires du troisième ordre, lesquelles sont associées à des phénomènes comme les effets Kerr statique et optique, la génération de deuxième harmonique induite par un champ électrique statique ou la diffusion de troisième harmonique. Cette quantité reste un défi pour les méthodes de chimie quantique car de nombreux effets/aspects doivent être pris en considération. Dans le cadre de ma thèse de doctorat, j'ai entrepris une étude de cette réponse pour des systèmes organiques conjugués. Bien que ce travail soit réalisé dans un contexte global multidisciplinaire, nous présentons ici les premiers résultats relatifs à différents aspects des calculs pour l'évaluation du γ de la molécule de *p*-nitroaniline. Les sujets étudiés sont :

- la méthode du champ fini présente un attrait de par sa simplicité car elle requiert uniquement le calcul de propriétés d'ordres inférieurs (l'énergie mais également la polarisabilité ou la première hyperpolarisabilité) en appliquant des champs électriques externes statiques de différentes amplitudes et ensuite l'évaluation de dérivées par la procédure des différences finies couplée à la quadrature de Romberg⁴⁰ pour améliorer la précision numérique. Cette approche est ici utilisée. Nous discutons du choix de l'amplitude des champs statiques en fonction de l'ordre de la dérivée numérique et de la précision numérique qui peut être atteinte.
- la corrélation électronique est connue pour impacter considérablement les valeurs de γ . Si la méthode CCSD(T) peut fournir des valeurs de référence, elle est difficilement applicable à des systèmes d'intérêt pour l'optique non linéaire et il est important de jauger de la précision de méthodes plus approximatives et plus rapides comme les méthodes MP2, MP3, MP4 [D, DQ, SDQ et SDTQ] et CCSD.
- une alternative à ces méthodes en fonction d'onde consiste à utiliser les approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ce qui nécessite de choisir une fonctionnelle d'échange-corrélation. Ici, deux aspects sont connus comme source de difficulté et donc d'intérêt : la nature à longue portée des réponses aux champs électriques⁴¹ et le choix de la grille d'intégration pour évaluer les contributions à l'énergie.

Ces différents aspects seront présentés et discutés dans notre poster. Déjà, nous annonçons la couleur en précisant que les valeurs de références CCSD(T) sont plus ou moins bien reproduites avec la méthode MP2 (et la méthode MP4) alors qu'il est compliqué de trouver une bonne fonctionnelle d'échange-corrélation.

Mots-Clefs: optique non linéaire, deuxième hyperpolarisabilité, méthode de champ fini, procédure de Romberg.

⁴⁰ M. de Wergifosse, V. Liégeois et B. Champagne, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 900-910.

⁴¹ B. Champagne, E.A. Perpète, D. Jacquemin, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins et B. Kirtman, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4755–4763.

PA-15) Modeling Vibrational and Electronic Spectroscopic Properties of Organic Chromophores via Time Series Analysis

KEBABSA Abir,^A LAINÉ Philippe;^A MAUREL François;^A BRÉMOND Éric^A

A) ITODYS, Université Paris Cité, 15 rue J.-A. de Baïf, 75013 Paris, France.

Contact: eric.bremond@u-paris.fr

Time series analysis allows detailed examination of a sequence of data points collected over an interval of time. By treating *ab initio* molecular dynamics (AIMD) trajectories via time series analysis,⁴² we show that experimental spectra for infrared and Raman as well as vibrationally-resolved photo-absorption of a 'rigid' and versatile chromophore such as azadioxatriangulenium⁴³ (ADOTA⁺) can be fully reproduced. We especially demonstrate that for this family of chromophores, the spectral data extracted from an AIMD simulation performed with hybrid density functionals accurately accounts for those otherwise obtained with static computations ran at the same level of theory, and even turned out to go beyond the harmonic approximation by capturing anharmonic effects. Even if the computational effort required remains high, time series analysis of AIMD trajectories are definitely found as a powerful tool for operating and modeling vibrational and vibrationally-resolved electronic spectra of organic chromophores, particularly when their structures are prone to flexibility and/or strong anharmonic effects.

Mots-Clefs: *ab initio* Molecular Dynamics; Hybrid Density Functionals; Time Series Analysis; Vibrational Spectra; Electronic Spectra

⁴² M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Vöhringer and B. Kirchner *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 6608-6622.

⁴³ I. Barsuk, P.P. Lainé, F. Maurel, É. Brémond *Physical Chemistry and Chemical Physics* 22 (2020) 20673-20684.

PA-16) Dimère du Pyrène en interaction avec des agrégats d'eau : structures, énergies et spectres IR théoriques

LEBOUCHER Héloïse,^A SIMON Aude,^A RAPACIOLI Mathias^A

A) Laboratoire de Chimie et Physiques Quantiques (LCPQ), Fédération FeRMI, UMR5626, Université de Toulouse [UT3] & CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse France

Contact : heloise.leboucher@irsamc.ups-tlse.fr

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont de nombreux intérêts dans différents domaines de recherche, notamment en science environnementale et en astrochimie. En effet, il y a près de quarante ans que les HAP ont suscité de l'intérêt en astrophysique, alors qu'ils ont été proposés comme porteurs d'un ensemble de bandes d'émission dans l'IR moyen observé dans de nombreuses régions du milieu interstellaire¹. Dans les régions les plus denses et froides du milieu interstellaire, on pense que les HAP pourraient se condenser sur la surface de glace qui couvre des nanograins, et ainsi interagir avec des molécules d'eau qui s'y trouvent². Il est donc pertinent d'étudier les interactions d'HAP avec des molécules et agrégats d'eau et leurs signatures spectroscopiques.

Dans ce contexte, nous présentons une étude théorique des interactions du dimère de pyrène (Py), C₁₆H₁₀, avec des agrégats d'eau. Ce travail s'inscrit dans la continuité de précédentes recherches, d'une part sur les agrégats de pyrène³ et d'autre part sur les interactions d'un HAP avec des agrégats d'eau^{4,5}. Notre étude porte sur les interactions du système (Py)₂(H₂O)_n (n=1,10) (voir exemples en Figure 1).

La méthode *Parallel-Tempering* Monte-Carlo (PTMC), combinée à des optimisations locales, a été utilisée pour réaliser l'exploration globale des surfaces d'énergie potentielle de ces agrégats en utilisant le potentiel DFTB (*density-functional based tight-binding*). Les structures de plus basse énergie ont ensuite été ré-optimisées en DFT (*density functional theory*). Les structures les plus stables sont celles où l'agrégat d'eau se trouve sur le côté des pyrènes (interactions σ). L'analyse des énergies de liaison permet de caractériser la compétition entre différentes voies de dissociation (évaporation d'une molécule d'eau ou fragmentation en un agrégat d'eau et un dimère de pyrène). Enfin, le calcul DFT des spectres IR (approximation double harmonique) permet d'identifier les bandes les plus affectées par la coordination entre pyrène et eau.

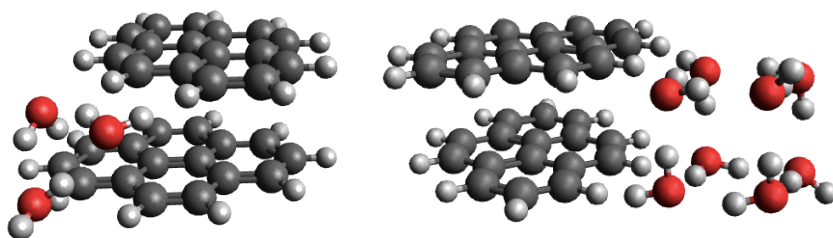


Figure 1. Exemples de structures (Py)₂(H₂O)_n : n=3 à gauche et n=8 à droite

Mots-Clefs : HAP (PAH), pyrène, agrégats d'eau, PTMC, DFTB/DFT

¹ Léger, A.; Puget, J. L. *Astron. Astrophys.* **1984**, *137*, L5-L8.

² Burke, D. J.; Brown, W. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5947-5969.

³ Dontot, L.; Spiegelman, F.; Rapacioli, M. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 9531.

⁴ Simon, A.; Noble, J. A.; Rouaut, G.; Moudens, A.; Aupetit, C.; Iftner, C.; Mascetti, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8516-8529.

⁵ Michoulier, E.; Armor, N. B.; Rapacioli, M.; Noble, J. A.; Mascetti, J.; Toubin, C.; Simon, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 11941.

PA-17) Dihydropyrene photoisomerization mechanism revisited with spin-flip time-dependent density functional

LOGNON Elise,^A HEITZ Marie-Catherine,^A BOGGIO-PASQUA Martial^A

A) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, CNRS et université de Toulouse 3, 31062 Toulouse, France

Contact: elise.lognon@irsamc.univ-tlse.fr

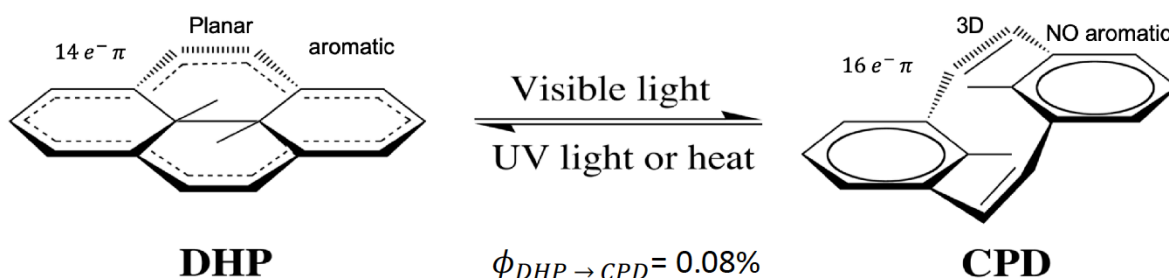


Figure 1. Photoisomerization of Dihydropyrene (DHP) into cyclophanediene (CPD).

Dihydropyrenes (DHPs) belong to a rare class of photoswitching molecules displaying negative photochromism.^[1] They can be isomerized into their cyclophanediene (CPD) open-ring isomers upon visible light absorption (see figure 1). The reverse cyclization reaction can be triggered by UV light or by heat. The complex multi-state mechanism for the photoisomerization of DHP into its CPD isomer still needs to be elucidated. A previous study^[2] based on CASPT2 energies along CASSCF potential energy profiles proposed that upon excitation to the bright (HOMO→LUMO) $\pi\pi^*$ excited state, the system can decay nonradiatively at a first conical intersection between this state and the (HOMO²→LUMO²) doubly excited state, which has a pronounced biradicaloid character. Once this state is reached, the system can further relax along the photoisomerization path and reach another conical intersection between this biradicaloid excited state and the ground state. Upon decay to the ground state, the system is expected to form the CPD photoproduct.

In this study, we have revisited this mechanism with SF-TDDFT, which, unlike CASSCF, allows to optimize all the relevant conical intersections between these electronic states. Comparison between accurate MS-CASPT2 results and our SF-TDDFT approach is provided and discussed. The mechanistic picture obtained by our SF-TDDFT calculations shows a qualitatively different photochemical path from the previous study relying on CASSCF structures, which we attribute to the important dynamic electron correlation of the (HOMO→LUMO) $\pi\pi^*$ excited state largely missing at the CASSCF level. This investigation paves the way for future studies of substituted DHP systems displaying more efficient photoswitching capabilities^[3,4], as the computational efficiency of SF-TDDFT allows one to investigate more extended systems.

References

- [1] R. G. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 2695-2703.
 [2] M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 4497-45503.
 [3] D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, and M. Garavelli, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 455-467.
 [4] M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 6024-6032

Mots-Clefs: Photochemistry, Photochromism, Spin-flip TD-DFT, CASPT2, DHP, CPD

PA-18) The moving crude adiabatic alternative to the adiabatic representation in excited state dynamics

MASKRI Rosa,^A JOUBERT-DORIOLO Loic,^A

A) Univ Gustave Eiffel, Paris Est Créteil, CNRS, UMR 8208, MSME, F-77454 Marne-la-Vallée, France

Contact: rosa.maskri@univ-eiffel.fr

La simulation de processus non-adiabatiques en photochimie doit prendre en compte la dynamique des électrons et des noyaux au sein d'un système moléculaire. La méthode dite dynamique quantique « au vol » utilise des fonctions gaussiennes pour le traitement des noyaux localisés et des états électroniques adiabatiques au centre des gaussiennes, facilement obtenus par les logiciels de chimie quantique⁴⁴. Cette approche permet d'éviter de faire appel à des grilles de points et à des modèles globaux pour représenter l'énergie potentielle du système étudié. Cependant, cette approche n'est plus envisageable en présence d'intersections coniques (IC). Dans ce cas nous faisons face à deux problèmes majeurs : i. Le terme de correction diagonale Born-Oppenheimer dit « DBOC » qui est non-intégrable⁴⁵. ii. La phase géométrique (PG) implique que les états électroniques sont bivalués, ce qui peut influencer la dynamique d'une partie du paquet d'onde⁴⁶. L'utilisation des fonctions gaussiennes pour les noyaux pose donc un autre problème car ces fonctions ne sont pas bivaluées.

L'une des alternatives possibles pour s'affranchir des problèmes évoqués précédemment est l'emploi de la méthode MCA pour « Moving Crude Adiabatic » où les états électroniques adiabatiques ne sont plus d'usage. Cette approche a déjà été validée lorsqu'un seul état électronique est peuplé⁴⁷. Nous testons cette méthode à plus haute énergie, où plusieurs états sont impliqués, dans le cas de transitions non-adiabatiques en présence d'une IC⁴⁸. Dans un premier temps nous montrons l'impossibilité de surmonter le terme DBOC et la PG en représentation adiabatique. Puis nous montrerons les résultats de la dynamique MCA qui est capable de décrire la dynamique en présence d'une IC. Les tests numériques sont fait sur des modèles vibroniques linéaires du cation bis(méthylène) adamantyl et du cation butadiène.

Mots-Clefs: Dynamique quantique – couplage electrons-noyaux – Fonctions gaussiennes - Moving Crude Adiabatic (MCA)

44 Ben-Nun M, Quenneville J, Martinez T. J. Phys. Chem. A 104, 5161–5175 (2000)

45 Meek GA, Levine BG, J.Chem.Phys, 184109, 144 (2016)

46 Ryabinkin IG, Joubert-Doriot L, Izmaylov, J.Chem.Phys, 21411, 140 (2014)

47 Joubert-Doriot L, Sivasubramaniam J, Ryabinkin IG, Izmaylov AF, J.Phys.Chem, 452, 8 (2017)

48 Maskri R, Joubert-Doriot L, Phil. Trans. R. Soc. A 380: 20200379, (2021)

PA-19) Reference Energies for Cyclobutadiene: Automerization and Excited states⁴⁹

Enzo Monino,^A Martial Boggio-Pasqua,^A Anthony Scemama,^A Denis Jacquemin,^B Pierre-François Loos^A

A) *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, Toulouse, France* ; B) *CEISAM, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, Nantes, France*

Contact: enzo.monino@irsamc.ups-tlse.fr

Cyclobutadiene is a well-known playground for theoretical chemists and is particularly suitable to test ground- and excited-state methods. Indeed, due to its high spatial symmetry, especially at the D_{4h} square geometry but also in the D_{2h} rectangular arrangement, the ground and excited states of cyclobutadiene exhibit multi-configurational characters and single-reference methods, such as adiabatic time-dependent density-functional theory (TD-DFT) or equation-of-motion coupled cluster (EOM-CC), are notoriously known to struggle in such situations. In this work, using a large panel of methods and basis sets, we provide an extensive computational study of the automerization barrier (defined as the difference between the square and rectangular ground-state energies) and the vertical excitation energies at D_{2h} and D_{4h} equilibrium structures. In particular, selected configuration interaction (SCI), multi-reference perturbation theory (CASCF, CASPT2, and NEVPT2), and coupled-cluster (CCSD, CC3, CCSDT, CC4, and CCSDTQ) calculations are performed. The spin-flip formalism, which is known to provide a qualitatively correct description of these diradical states, is also tested within TD-DFT (combined with numerous exchange-correlation functionals) and the algebraic diagrammatic construction [ADC(2)-s, ADC(2)-x, and ADC(3)] schemes. A theoretical best estimate is defined for the automerization barrier and for each vertical transition energy.

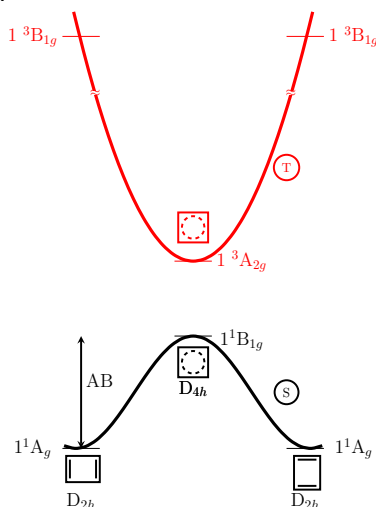


Figure 1. Pictorial representation of the ground and lowest excited states of Cyclobutadiene.

Mots-Clefs: Cyclobutadiene, automerization, excited states

⁴⁹ E. Monino, M. Boggio-Pasqua, A. Scemama, D. Jacquemin, and P. F. Loos, *J.Phys.Chem.A* (2022) (submitted). <https://arxiv.org/pdf/2204.05098.pdf>

PA-20) Does real-time time-dependent density-functional-theory capture peptide ionization by extreme UV pulses?

OMAR Karwan^A ; CAILLIEZ Fabien^A ; CLAVAGUERA Carine^A ; DE LA LANDE Aurélien^A.

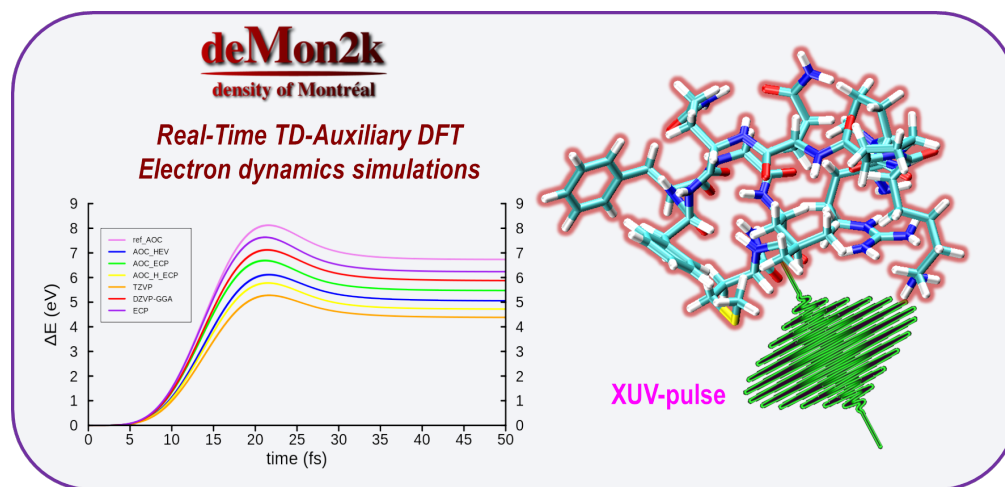
A) Institut de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.

Contact: karwan.omar@universite-paris-saclay.fr

We are interested in the ultrafast responses of biological molecules to ionizing radiations, for example XUV pulses that lead to excitations and eventually ionization of valence electrons¹. In order to simulate interaction of XUV-pulse with large molecules, we use real-time time-dependent auxiliary-density-functional theory (RT-TD-ADFT)² within the adiabatic approximation as implemented in our local version of deMon2k³. We deal with emitted electrons using complex absorbing potentials defined in energy space.

Like most quantum chemistry methods relying on local basis sets (e.g Gaussian functions) that were historically designed for bound states, this kind of methods in principle poorly describes ionization and continuum states. In order to investigate basis set effects, we have benchmarked basis sets on various systems ranging from di-nitrogen to peptides. The systems are irradiated by 30 eV squared cosine shaped pulses with 30 fs duration.

We show that complex absorbing potentials are essential to simulate interaction of XUV with electron emission. We also show that ionization probability essentially relies on the population of ionization states and the symmetry of molecular orbitals associated with the transition energy of XUV. While photo-ionization of small molecules is difficult to describe accurately with Gaussian basis functions using RT-TD-ADFT, difficulties are largely alleviated when larger molecules are considered. Overall, our results are encouraging for future applications of RT-TD-ADFT to interpret attosecond spectroscopy experiments of medium to large size molecules.



Mots-Clefs: RT-TD-ADFT, simulation of XUV-pulse, local basis set, ionizing radiation, atto-second chemistry.

¹KA. Omar K. Hasnaoui, A. de la Lande, *Annu Rev Phys Chem*, 72 (2021) 445-465.

²R. Tandiana, C. Clavaguera, K. Hasnaoui, J. Nain Pedroza-Montero, A. de la Lande, *Theor Chem Acc*, 140 (2021) 126.

³A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, "deMon2k, Version 6," The deMon developers, Cinvestav, Mexico City, 2018.

PA-21) Interaction of ionizing radiation with glycine in water using Real-Time Time-Dependent Auxiliary Density Functional Theory

Pedroza-Montero Jesús Naín^A Yusef Buey Maysá^B de la Lande Aurélien^C Rapacioli Mathias^B Talbi Dahbia^D Mineva Tzonka^A

A) ICGM, CNRS, ENSCM, Université de Montpellier, 34296 Montpellier, France.

B) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques LCPQ/IRSAMC, UMR5626, Université de Toulouse (UPS) and CNRS, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France.

C) Institut de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Saclay, Orsay, France.

D) LUPM, Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR5299-CNRS-Université de Montpellier, France.

Contact: jesus-nain.pedroza-montero@umontpellier.fr

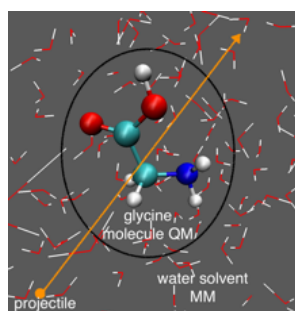


Figure 1. Ionizing particle (projectile) passing through the glycine's center of mass in a water solvent from a QM/MM calculation.

In this work, we used the implementation of the newly real-time-time-dependent auxiliary density functional theory (RT-TD-ADFT) framework⁵⁰ that has been introduced in the deMon2k code. This implementation benefits from the variational density fitting of the Coulomb and exchange-correlation potentials⁵¹ in combination with the MINRES⁵² iterative algorithm. These approaches together make the RT-TD-ADFT applications very suitable for large-size systems. In addition, inside this code, a QM/MM module is also available allowing to apply RT-TD-ADFT for even larger-size and complex systems, part of which are described by DFT and the remaining part is treated at the molecular mechanics (MM) level.

In this presentation we will discuss our recent RT-TD-ADFT study on inelastic collisions with high energy particles in the attosecond scale⁵³ on glycine molecule in ice models. Understanding the response of prebiotic molecules, embedded in the interstellar ices, to high-energy irradiation is primordial for advancing the theories of the origin of life. The major question we address is whether the amino acids may survive the cosmic radiation due to the ice protection and, therefore, reach the Earth as assumed currently⁵⁴. Indeed, it is suggested that amino acids –molecular precursors of life– could have reached the primitive Earth, buried in icy grains of space, transported by comets or asteroids. Examples of our RT-TD-ADFT study will be shown using the glycine molecule in a water environment irradiated with different ionizing particles such as H⁺ and alpha particles (He²⁺); the deposited energy and charge transferred will also be discussed.

Mots-Clefs: Ultrafast dynamics, Cosmic radiation, Glycine, Interstellar ice, Real-Time-TD-ADFT.

50 Tandiana, R.; Clavaguéra, C.; Hasnaoui, K.; Pedroza-Montero, J. N.; de la Lande, A. *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140* (9), 126.

51 Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I. *Phys. Rev. A* **1982**, *25* (1), 88–95.

52 Pedroza-Montero, J. N.; Morales, J. L.; Geudtner, G.; Álvarez-Ibarra, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (5), 2965–2974.

53 Parise, A.; de la Lande, A.; Marino, T.; Russo, N. *Physics of Life Reviews* **2020**, *32*, 114–116.

54 Arumainayagam, C. R.; Garrod, R. T.; Boyer, M. C.; Hay, A. K.; Bao, S. T.; Campbell, J. S.; Wang, J.; Nowak, C. M.; Arumainayagam, M. R.; Hodge, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (8), 2293–2314.

PA-22) Second-order NonLinear Optical Properties of Λ -Shaped Pyrazine Derivatives Enlarged with 2,5-Thiophene

POSTILS Verónica,^A BURES Filip,^B RODRÍGUEZ Vincent,^A CASTET Frédéric^A

A) Theoretical Chemistry & Modelling Group, Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Université de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, Talence, France; B) Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice, 53210, Czech Republic.

Contact: vpostils@gmail.com

Λ -shaped chromophores have been proved as a good alternative to 1D chromophores to obtain large response properties adequate for electro-optic devices. Thanks to the existence of two low-lying excited states that contribute to first molecular hyperpolarizability β in an additive manner, these chromophores present a better trade-off between molecular nonlinearity and optical transparency, presenting low absorptive losses.^{55,56}

In this project linear and nonlinear properties of two new series of Λ -shaped pyrazine-derivative chromophores with (or almost) C_{2v} symmetry are investigated by means of density functional theory (DFT). The two series are differentiated by the orientation of the symmetry elements (C_2 axis and σ_v plane) of the point group, forming 2,3- and 2,6-isomers according to Figure 1, and comprising cyano groups as acceptor units, methoxy groups as donor units, and 2,5-thiophene groups as π -conjugated linkers that systematically enlarge the Λ shape of the chromophore. Focusing on the different orientation of the C_{2v} symmetry elements and how these structural changes affect the electronic structure and the characterization of the electronic excited states of the chromophores, a rationalization of the second-order nonlinear responses (mainly Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) hyperpolarizabilities and depolarization ratios (DR)) will be done from a fundamental point of view.

Moreover, the results obtained are compared with previously studied 2,3-“equivalents” where 1,4-phenyl linkers were used instead of 2,5-thiophene groups.⁵⁷

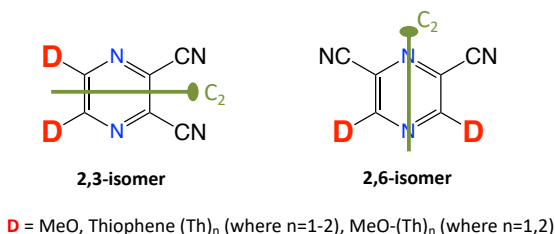


Figure 1: Pyrazine derivatives investigated in this work.

Mots-Clefs: Pyrazine, First hyperpolarizability, Hyper-Rayleigh Scattering, Nonlinear optics, Density Functional Theory.

⁵⁵ C.R. Moylan, S. Ermer, S.M. Lovejoy, I-H. McComb, D.S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, R.J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12950-12955.

⁵⁶ H.S. Nalwa, K. Nakajima, T. Watanabe, K. Nakamura, A. Yamada, S. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30(Part 1) (1991), 983-989.

⁵⁷ F. Castet, A. Gillet, F. Bures, A. Plaquet, V. Rodriguez, *Dyes and Pigments*, 184 (2021) 108850.

PA-23) Fock Space Coupled Cluster (FS-CC) for diagonal sectors

QUINTERO Raul^A PIERRE-FRANCOIS Loos^B

A,B) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Unité Mixte UMR5626 associée à l'Université de Toulouse III et au CNRS (Institut de Chimie en rattachement principal, Institut de Physique en rattachement secondaire), 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09, France;

Contact: rquintero@irsamc.ups-tlse.fr

A new methodology is proposed to obtain the FS-cc equations. In this methodology, the cluster operator is defined in a way that includes operators that add electrons above the Fermi level or remove electrons below it, the cluster expansion is done together with the neutral excitation operators. To obtain the amplitude equations the FS-cc *Schrödinger* equations is projected in the neutral excitation determinants and the charge excitation determinants. A symbolic algorithm in Mathematica is also proposed to obtain the FS-cc equations.

PA-24) Une surface de potentiel pour étudier les collisions $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$

KONATE Salimata; REINHARDT Peter

Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université et CNRS UMR 7616, 4 place Jussieu, cc 137, F – 75252 Paris CEDEX 05, France

Contact: Peter.Reinhardt@sorbonne-universite.fr

La molécule de CO_2 est d'un intérêt considérable par rapport aux changements climatiques. D'autant plus il est étonnant de ne pas trouver dans la littérature une surface pour la réaction élémentaire $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$.

Une des raisons est certainement l'intersection conique entre la surface singulet du CO_2 , et la surface triplet du système $\text{CO} + \text{O}$. Dans le but de simuler l'échange isotopique entre les deux atomes d'oxygène, nous avons alors construit une surface complète de l'état fondamental.

Le potentiel $V(r_{\text{CO},1}, r_{\text{CO},2}, r_{\text{OO}})$ est développé comme contributions à un, deux et trois corps selon

$$V(r_{\text{CO},1}, r_{\text{CO},2}, r_{\text{OO}}) = E_{\text{C}} + 2 E_{\text{O}} + V_{\text{Morse,CO}}(r_{\text{CO},1}) + V_{\text{Morse,CO}}(r_{\text{CO},2}) + V_{\text{Morse,OO}}(r_{\text{OO}}) \\ + V_{\text{COO}}(r_{\text{CO},1}, r_{\text{OO}}, \phi_{\text{COO}}) + V_{\text{OCO}}(r_{\text{CO},1}, r_{\text{CO},2}, \phi_{\text{OCO}})$$

avec $r_{\text{CO},1} \leq r_{\text{CO},2}$. Les potentiels ont été déterminés (IC multi-référence, avec le logiciel de calcul Molpro) sur une grille pour distances entre 1.6 et 4.2 bohr, interpolés par des splines en 3D, puis encodés avec les dérivées en 1^{er} ordre en chaque variable (f , f_x , f_{xy} , f_{xyz} etc) pour une évaluation rapide. La partie délicate s'est avéré la continuation de la grille vers la limite de grandes distances, par des fonctions analytiques.

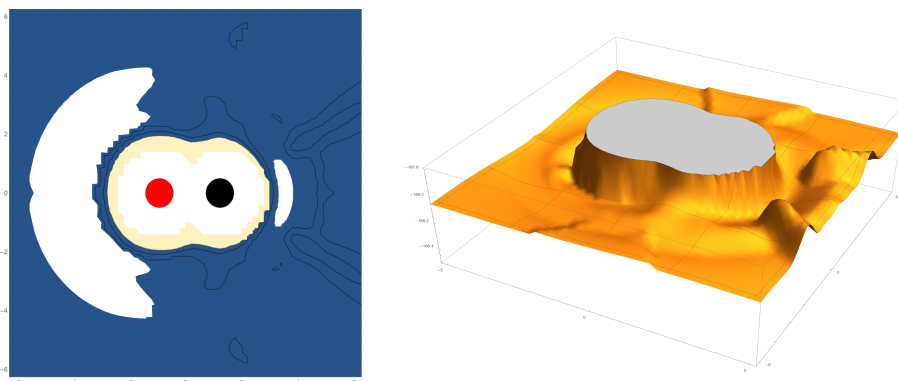


Figure 1. Carte 2D et aperçu 3D du potentiel, pour une molécule de CO à 2.25 bohr, puis le 3^e atome dans un plan autour de la molécule fixe.

La surface de potentiel est disponible comme routine FORTRAN puis deux fichiers de données.

Nous remercions Majdi HOCHLAF (Univ MLV) pour des commentaires et discussions amicales.

PA-25) Understanding of electron transfer and transport in multiheme proteins.

Xiaojing Wu^A Zdenek Futera,^B Jochen Blumberger^A

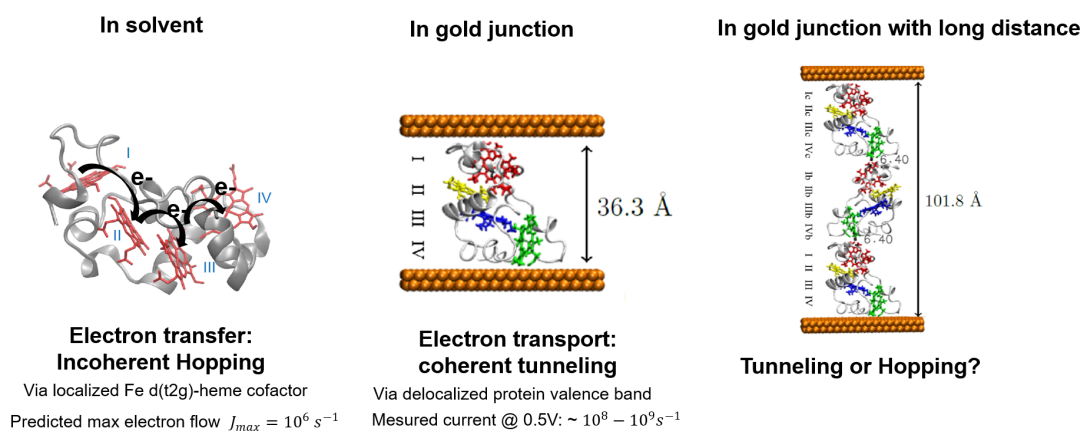
A) Department of Physics and Astronomy, University College London Gower Street, London WC1E 6BT, UK

B) Institute of Physics, Faculty of Science, University of South Bohemia, Branišovská 1760, České Budějovice 370 05, Czech Republic

Contact: xiaojing.wu@ucl.ac.uk

Multi-heme cytochromes are proteins that bind several redox-active heme cofactors in very close proximity facilitating biological electron transport over nanometers. These proteins are sometimes referred to as biological nanowires. Understanding their conductive electronic properties is currently of very high interest due to many promising potential revolutionizing bionanotechnological applications such as electronic communication, signaling, and sensing with bacterial cells, nontoxic implantable bioelectronics devices, or even artificial skin.

In this poster, I will present our computational study of the electron transfer/transport mechanisms of multi-heme cytochromes in solvent and in solid-state gold junctions. We found that in solvent the heme chains allow efficient electron transfer (ET) via incoherent hopping mechanism⁵⁸, while in solid-state heme protein/gold junctions, electron transport (ETp) with coherent mechanism which lead to extraordinary high temperature-independent currents⁵⁹. This coherent transport mechanism is inconsistent with long-range transport over the multi-layer protein contacts where incoherent hopping seems more probable. To better understand this, we investigate the distance and band-alignment dependencies of these two mechanisms with classical molecular dynamics (MD) and density functional theory (DFT+ Σ) method.



Mots-Clefs: multiheme cytochromes, electron transfer, electron transport, hopping, tunneling

⁵⁸ J. van Wonderen, K. Adamczyk, X. Wu, X. Jiang, S. E. H. and Piper, C. R. Hall, T. A. Clarke, I. Sazanovich, M. Towrie, J. Blumberger, S. R. Meech, and J. N. Butt. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2021**, 118 (39), e210793911

⁵⁹ Z. Futera, I. Ide, B. Kayser, K. Garg, X. Jiang, J. H. van Wonderen, J. N. Butt, H. Ishii, I. Pecht, M. Sheves, D. Cahen, and J. Blumberger *J. Phys. Chem. Lett.* **2020** 11 (22), 9766-9774

Posters- Session B- Mercredi 29 Juin

PB-1) Caractérisation topologique du rôle d'une micro-hydratation sur la réaction de formation de la méthylacétamide

AROULE Olivier,^A ZINS Emilie-Laure^A

A) Laboratoire MONARIS : "de la MOlécule au NANomatériau, Réactivité, Interactions, Spectroscopies, UMR 8233, Institut IP2CT, Sorbonne Université, cc 49, 4 place Jussieu, 75 252 Paris CEDEX 05.

Contact: olivier.aroule@sorbonne-université.fr, emilie-laure.zins@sorbonne-universite.fr

Il a été montré que la présence explicite de quelques molécules d'eau pouvaient abaisser fortement la barrière énergétique associée à la formation d'une liaison C-N de type peptidique entre l'acide acétique et la méthylamine

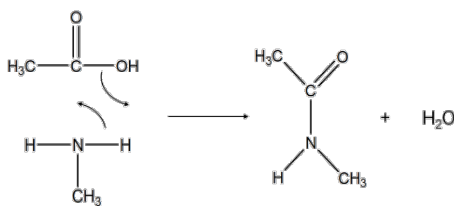


Figure 1 : Réaction de formation de la méthylacétamide à partir de l'acide acétique et de la méthylamine.

Pour essayer de comprendre le rôle exact de ces molécules d'eau explicites sur le chemin réactionnel, plusieurs méthodes ont été utilisées :

- Tout d'abord, des calculs DFT (LC ω PBE, B97XD, M062X), pour une caractérisation géométrique et énergétique du chemin réactionnel en présence de 0 à 4 molécules d'eau,
- Une analyse de descripteurs topologiques issus de la théorie quantique des atomes dans la molécule (QTAIM),⁶¹ avec notamment la caractérisation des interactions covalentes et non-covalentes tout au long du chemin réactionnel,
- Une analyse de la variation de la fonction ELF (Electron Localization Function),⁶² dans le cadre de la théorie de l'évolution des liaisons (BET)⁶³.

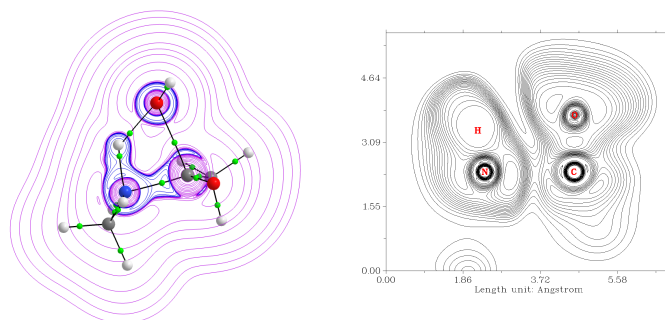


Figure 12. Image topologique de la fonction QTAIM (à gauche) ainsi que de la fonction ELF (à droite)

Mots-Clefs: Caractérisation topologique, Micro-hydratation, Chemin réactionnel, QTAIM, ELF.

60 Derbali I., Thèse, Impact de la micro-hydratation sur la réactivité et étude de la photoionisation dissociative de petites molécules organiques d'intérêt prébiotique, 2020.

61 Bader, R. F. Atoms in molecules. Accounts of Chemical Research, 18(1), 9-15 (1985).

62 Silvi, B., Savin, A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. Nature 371, 683–686 (1994).

63 Krokidis, X., Noury S., Silvi B. Characterization of Elementary Chemical Processes by Catastrophe Theory. J. Phys. Chem. A 101(39), 7277–7282 (1997).

PB-2) La chimie théorique appliquée aux sciences du patrimoine : comment décrire les pigments

BERRAUD-PACHE Romain^A

A) Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), Sorbonne Université, CNRS UMR 8220, Paris, 75005, France

Contact: romain.berraud-pache@sorbonne-universite.fr

Les sciences du patrimoine concernent l'analyse, la compréhension et la conservation des savoirs et objets du passé. On peut notamment citer les œuvres archéologiques, artistiques (peintures, musiques, récits...) mais également des techniques d'artisans.

On discutera ici de l'étude des matériaux du patrimoine, et notamment des pigments, utilisés comme source de couleur dans les peintures et fresques. Ces pigments peuvent être classés selon 2 familles, les organiques et inorganiques. Dans les pigments organiques, un colorant est absorbé sur une surface minérale alors que dans les inorganiques la couleur est émise directement par le matériau lui-même.¹ Deux exemples de ces pigments ainsi que leur présence dans des peintures sont représentés dans la figure 1.

Ces pigments sont souvent caractérisés par une grande variété de techniques spectroscopiques. Cependant, certaines informations restent parcellaires comme les sites d'absorption des molécules organiques ou le type d'excitations observées. On détaillera les méthodes théoriques mise en place afin de modéliser les deux types de pigments ainsi que le calcul de certaines propriétés d'intérêt comme les spectres d'absorption.²



Figure 1. Deux pigments colorés utilisés des œuvres du patrimoine. A gauche, le pigment carmin utilisé dans l'œuvre Ecce Homo de Titien³. A droite, le pigment de chromate de plomb utilisé dans les Tournesols de Van Gogh¹.

Mots-Clefs: QM, Matériaux, Spectroscopie, Patrimoine

¹ Miliani, C.; Monico, L.; Melo, M. J.; Fantacci, S.; Angelin, E. M.; Romani, A.; Janssens, K., *Angew Chem Int Ed Engl* 57 (2018), 7324-7334

² Tissier, R.-C.; Rigaud, B.; Thureau, P.; Jaber, M.; Ferre, N., *Chemrxiv* (2022), 10.26434/chemrxiv-2022-dwfsr

³ Bouvier, C. Study of the ageing of old paintings by 3D mass spectrometry imaging, Sorbonne Université, (2022), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03593167>

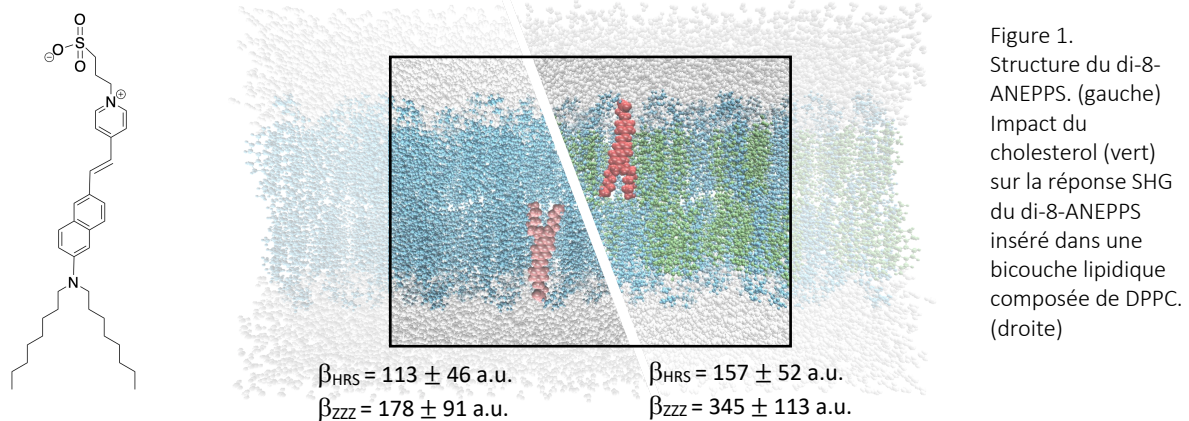
PB-3) Effet de la concentration en cholestérol sur les réponses optiques non linéaires du di-8-ANEPPS inséré dans des bicouches lipidiques

BOUQUIAUX Charlotte;^A CASTET Frédéric;^B CHAMPAGNE Benoît^A

A) Laboratoire de Chimie Théorique, Namur Institute of Structured Matter, rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgique B) Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, UMR 5255 CNRS, cours de la Libération 351, F-33405 Talence Cedex, France

Contact: charlotte.bouquiaux@unamur.be

Il est bien connu que le cholestérol a une forte influence sur le maintien des fluidité et rigidité optimales des membranes cellulaires animales, et en conséquence sur leurs fonctions. Il est donc utile de disposer d'un outil permettant de distinguer entre des membranes de diverses concentrations en cholestérol afin d'approfondir nos connaissances concernant les bicouches lipidiques. Dans ce travail⁶⁴, nous étudions deux glycérophospholipides à tête polaire, la phosphatidylcholine (PC), à savoir la dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) et la dioléoylphosphatidylcholine (DOPC) avec différents niveaux de cholestérol et nous en analysons la réponse optique non linéaire (NLO) de génération de seconde harmonique (SHG) d'une molécule sonde, le di-8-ANEPPS, insérée dans les membranes. Cette technique présente l'avantage d'être spécifique aux interfaces, comme les bicouches lipidiques et, utilisée en conjonction avec une molécule du type ANEPP, permet des acquisitions rapides à des puissances laser relativement faibles.⁶⁵ Six ensembles de simulations de Dynamique Moléculaire ont été réalisés pour chaque lipide en variant la fraction molaire en cholestérol (de 0 à 0.66), donnant 12 systèmes au total. L'effet du cholestérol sur les propriétés structurales des bicouches lipidiques a été étudié, à savoir l'épaisseur, la surface par lipide, le paramètre d'ordre, ainsi que l'orientation des diverses molécules au sein des membranes. L'ensemble de ces analyses converge vers la même conclusion : au fur et à mesure que la fraction molaire en cholestérol augmente, les systèmes sont progressivement plus rigides. Ce phénomène est connu comme l'effet condensant du cholestérol. Les analyses structurales sont ensuite confrontées aux réponses NLO moléculaires, b , calculées au niveau TDDFT/M06-2X/6-311+G*, et en particulier aux contributions au b parallèle à la normale de la bicouche, b_{zzz} . Sachant que b est sensible à la géométrie du chromophore et à son environnement, paramètres variant en fonction de la composition de la bicouche, les réponses NLO du di-8-ANEPPS augmentent progressivement avec la concentration en cholestérol. Ce procédé computationnel constitue donc une première approche pour comprendre les modifications dues à la présence de cholestérol dans les bicouches lipidiques.



Mots-Clefs: Di-8-ANEPPS, SHG, NLO, DPPC, DOPC

⁶⁴ C. Bouquiaux, F. Castet, and B. Champagne. *Unravelling the Effects of Cholesterol on the Second-Order Nonlinear Optical Responses of Di-8-ANEPPS Dye Embedded in Phosphatidylcholine Lipid Bilayers*. J. Phys. Chem. B 2021, 125(36), 10195-10212

⁶⁵ P. J. Campagnola, et al. Biophys J. 2022 81, 493-508; J. E. Reeve, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 13484-13498

PB-4) Understanding the conformational flexibility of large aromatic ligands of organolanthanides

Valeriu CEMORTAN,^A Grégory NOCTON,^B Carine CLAVAGUERA,^A

A) Institut de Chimie Physique, Université Paris-Saclay et CNRS, 91405 Orsay Cedex, France B) LCM, Ecole Polytechnique, CNRS, IP Paris, Route de Saclay, 91128, Palaiseau cedex, France

Contact: valeriu.cemortan@universite-paris-saclay.fr

The organometallic chemistry of lanthanides has long been dominated by the use of the classical aromatic 5-membered monoanionic cyclopentadienyl (Cp⁻) ligand¹ and the dianionic, larger cyclooctatetraenyl (COT²⁻)², as well as their derivatives. Our group has helped expand the family organolanthanide complexes featuring large aromatic ligands using the monoanionic 9-membered cyclononatetraenyl (Cnt) ligand.³

Of particular interest is the different coordination modes that the Cnt affords. Depending on the coordination environment and the lanthanide ion, anything from a full η^9 coordination pattern in linear sandwich complexes to more bent structures,⁴ where fewer C atoms interact with the lanthanide, can be observed (Figure 1). Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations were performed at the DFT/PBE/zora-def2-TZVP level of theory, using a scalar relativistic ZORA Hamiltonian, to understand the dynamic behaviour of the ligand and to explain the variety of coordination modes that are observed.

Individual snapshots, displaying different coordination modes, are recovered from the AIMD runs and are examined (mainly at the DFT and CASSCF level) to investigate whether the strength of the interaction between metal and ligand, the orbital interaction and the aromaticity of the Cnt ligand are modulated by the hapticity. Further work will include topological analyses and Energy Decomposition Analyses to better gauge the interaction between the lanthanide and the Cnt ligand.

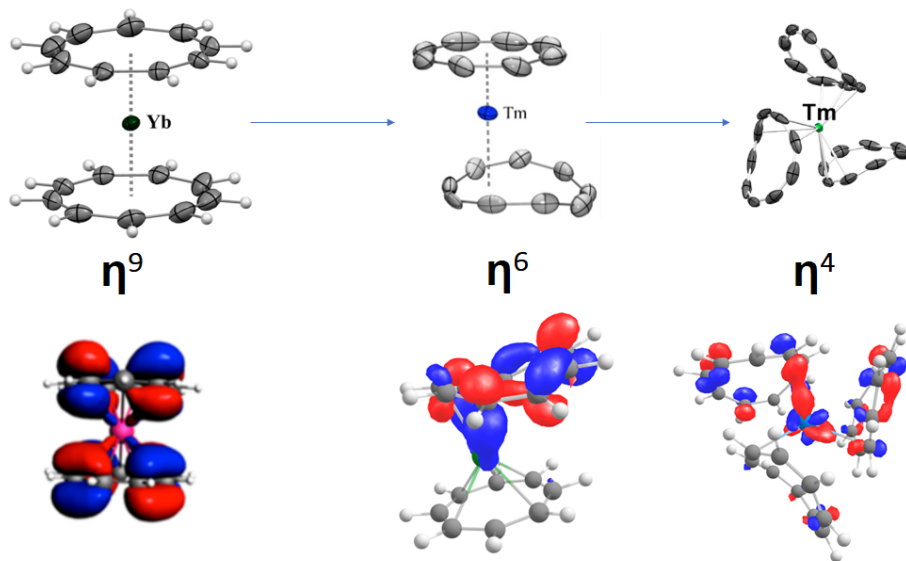


Figure 1. Various organolanthanide complexes displaying the hapticity switch of the Cnt ligand and the corresponding Kohn-Sham orbitals.

Mots-Clefs: organolanthanide, aromaticity, hapticity switch, ab initio molecular dynamics.

¹ Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76 (23), 6210–6210.

² Hodgson, K. O.; Mares, F.; Starks, D. F.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95 (26), 8650–8658.

³ Tricoire, M.; Münzfeld, L.; Moutet, J.; Mahieu, N.; La Droite, L.; Moreno-Pineda, E.; Gendron, F.; Hilgar, J. D.; Rinehart, J. D.; Ruben, M.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Roesky, P. W.; Nocton, G. *Chem. – Eur. J.* 2021, 27 (54), 13558–13567.

⁴ Stetsiuk, O.; La Droite, L.; Goudy, V.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Nocton, G. *Organometallics* 2022, 41 (2), 133–140.

PB-5) Importance de l'environnement dans la formation abiotique de la liaison peptique.

DAVID Rolf;^A DE LA PUENTE Miguel;^A GOMEZ Axel;^A LAAGE Damien^A

A) PASTEUR, Département de chimie, Ecole Normale Supérieure, PSL Univ., Sorbonne Univ., CNRS, rue Lhomond, Paris, France.

Contact: rolf.david@ens.psl.eu

Les protéines, polymères d'acides aminés, sont une machinerie essentielle pour la vie sur terre, tant au niveau structural que par leur participation à de nombreux processus biologiques indispensables. Leur synthèse s'effectue via le ribosome où, entre autres, est catalysée la formation de la liaison peptique, condensation d'une tête amine avec une queue acide carboxylique. Une des grandes questions sur les origines de la vie est comment de petits peptides ont pu se former avant l'apparition de cette machinerie catalytique complexe, malgré une réaction défavorable en solution aqueuse et diluée. Différentes hypothèses ont été avancées, notamment la catalyse de cette réaction à l'interface eau-air.⁶⁶ Pour toutes ces questions, la dynamique moléculaire peut apporter une réponse mécanistique sur la formation de la liaison peptidique, en premier lieu en milieu aqueux. Cette réaction comportant de multiples événements – formation de la liaison C-N, départ du groupe partant et réarrangement de protons – les questions qui se posent sont notamment : y a-t-il un ou plusieurs chemins réactionnels, où se situe l'étape limitante et quels sont les intermédiaires ?

Cette réaction via des formation/rupture de liaisons covalentes nécessite un niveau de théorie capable de reproduire ces événements mais permettant également des dynamiques moléculaires sur des temps de simulations longs (supérieurs à la ns) pour prendre en compte les possibles effets du solvant. Une nouvelle méthode utilisant des réseaux de neurones pour produire un champ de force réactif, basé sur une référence DFT,⁶⁷ a été retenue et en utilisant le champ de force obtenu après entraînement, il a été possible de caractériser cette réaction en phase aqueuse avec des amino-esters. Du fait du moindre coût machine de ce champ de force, il a été possible d'utiliser la méthode de Transition Path Sampling,⁶⁸ permettant à partir de différents chemins initiaux basés sur des dynamiques dirigées ou métadynamiques préliminaires de produire un ensemble de trajectoires réactives non-biaisées. Ces trajectoires ont ensuite pu être analysées pour rationaliser les différents mécanismes, et identifier les variables collectives associées, qui ont pu être utilisées avec l'Umbrella Sampling pour retrouver les différentes barrières d'énergie libre. Les résultats de cette étude qui aura caractérisé les mécanismes possibles pour la formation de liaison peptidique permettront de comprendre comment cette réaction peut être favorisée dans d'autres environnements.

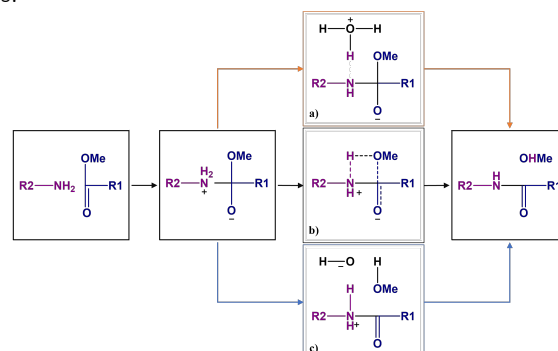


Figure 1. Mécanismes possibles de la formation de la liaison peptidique en milieu aqueux neutre. a) déprotonation en premier b) transfert de proton direct, c) protonation en premier

Mots-Clefs: réactivité, réseaux de neurones, dynamique moléculaire.

⁶⁶ Griffith, E. C.; Vaida, V. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (39), 15697–15701.

⁶⁷ Wang, H.; Zhang, L.; Han, J.; E, W. *Comput. Phys. Commun.* **2018**, *228*, 178–184.

⁶⁸ Dellago, C.; Bolhuis, P. G.; Csajka, F. S.; Chandra, D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (5), 1964–1977.

PB-6) Etude conformationnelle du site actif de la PEP Carboxylase

DESCAMPS Axel; ^A **CHERON Nicolas**; ^A **VUILLEUMIER Rodolphe**

A) Laboratoire PASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure, PSL, Sorbonne Université, CNRS-ENS Paris, 24 Rue Lhomond, 75005 Paris)

Contact : axel.descamps@ens.psl.eu

La prochaine fois que vous boirez un mojito en terrasse, vous penserez à la PEPC. En effet, la canne à sucre ainsi qu'un certain nombre d'autres plantes telles que le maïs, le sorgho ou le seigle sont des plantes avec un mécanisme de photosynthèse appelé C₄⁶⁹. Dans ces plantes, la fixation du CO₂ au cours du cycle de Calvin-Benson est précédée par une étape de capture du CO₂ par l'enzyme PEP Carboxylase (PEPC); cette enzyme catalyse la réaction entre le bicarbonate (i.e. le CO₂ hydraté) et le substrat PEP (PhosphoEnol Pyruvate). Ces plantes ont comme intérêt un plus faible besoin en eau que les autres plantes, ce qui pourrait s'avérer crucial dans le contexte du réchauffement climatique et des pénuries d'eau⁷⁰. Notre but final est de comprendre la croissance de ces plantes en étudiant la réactivité de l'enzyme responsable de la capture du carbone.

Le site actif de la PEPC est proche d'une boucle mobile qui est supposée isoler le site actif du solvant³. L'ouverture/fermeture de cette boucle joue donc un rôle décisif dans la réactivité de l'enzyme. La structure ouverte de cette boucle n'a été résolue qu'en 2018 et aucune structure fermée n'est connue. Afin de pouvoir étudier la réactivité chimique de l'enzyme (et d'éventuels mutants), il est nécessaire d'obtenir une conformation fermée de la boucle qui n'est pas disponible expérimentalement. Nous avons donc mis en place une méthode au cours de laquelle nous avons forcé la boucle à se fermer au cours d'une dynamique moléculaire forcée (steered-MD) et nous avons analysé l'évolution de l'énergie potentielle des différents angles dièdres de la chaîne principale de la boucle au cours de la trajectoire. Ceci nous a permis d'identifier plusieurs angles dièdres jouant un rôle essentiel dans le changement de conformation de la boucle. Nous avons ensuite réalisé une autre simulation de steered-MD dans laquelle les contraintes mécaniques de la boucle (i.e. les constantes de forces des angles dièdres) ont été supprimées. Cette méthodologie nous a permis d'identifier une conformation de la boucle qui reste ensuite fermée lors des simulations suivantes.

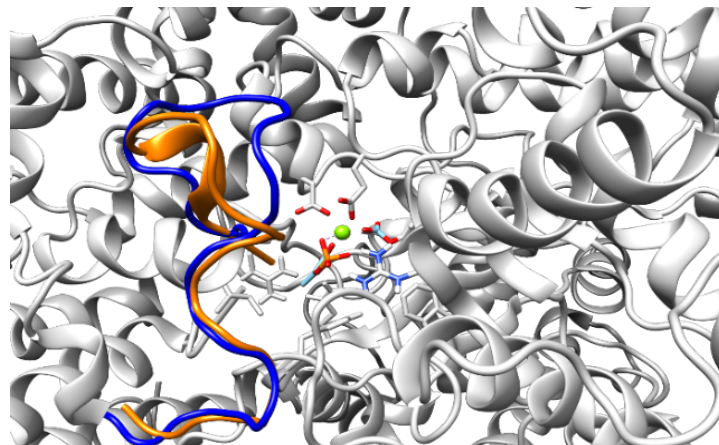


Figure 1. Vue des deux conformations de la boucle ouverte en orange et fermée en bleu.

Mots-Clefs : PEPC, enzyme, site actif, changement de conformation, dynamique moléculaire

⁶⁹ M. Darabi et S. Seddigh, « Structural, functional, and phylogenetic characterization of phosphoenolpyruvate carboxylase (PEPC) in C₄ and CAM plants », *Caryologia*, vol. 71, n° 3, p. 272-288, juill. 2018, doi: 10.1080/00087114.2018.1465762.S.

⁷⁰ .S. Lu, X. Bai, W. Li, et N. Wang, « Impacts of climate change on water resources and grain production », *Technological Forecasting and Social Change*, vol. 143, p. 76-84, juin 2019, doi: 10.1016/j.techfore.2019.01.015.

³ H. Matsumura et al., « Crystal Structures of C₄ Form Maize and Quaternary Complex of E. coli Phosphoenolpyruvate Carboxylases », *Structure*, vol. 10, n° 12, p. 1721-1730, déc. 2002, doi: 10.1016/S0969-2126(02)00913-9.

PB-7) De la micro-solvatation jusqu'à la solvatisation : Étude de l'interaction entre les pesticides et l'eau

BESSAC Fabienne ;^{A,B} HOYAU Sophie ;^A DESDION Quentin^A

A) Université de Toulouse; Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626), FeRMI, UPS, CNRS; 118, route de Narbonne; F-31062 Toulouse, France.

B) Université de Toulouse; INPT; Ecole d'Ingénieurs de Purpan; 75, voie du TOEC, BP 57611, F-31076 Toulouse Cedex 03, France.

Contact: qdesdion@irsamc.ups-tlse.fr

Énormément de pesticides sont autorisés au sein de l'Union Européenne et sont utilisés en agriculture. L'étude de leurs comportements et de leurs sorts dans l'environnement (sol, eau et air) est un enjeu majeur pour une meilleure compréhension des pesticides ainsi que limiter leurs impacts sur l'environnement. Pour démarrer, nous avons choisis d'étudier la micro-hydratation de deux pesticides, fenhexamide (N-(2,3dichloro-4-hydroxyphenyl)-1-methylcyclohexanecarboxamide) and metamidon (4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one) qui sont respectivement un herbicide et un fongicide. Pour avoir une première idée des interactions entre les pesticides et l'eau, nous avons lancés des calculs suivant une approche pas à pas. Nous présenterons nos premiers résultats ainsi que la méthode utilisée. Premièrement, nous avons effectué une dynamique moléculaire en utilisant un potentiel DFTB pour explorer de manière exhaustive le potentiel d'énergie de surface. En utilisant un processus dichotomique, nous avons sélectionné N structures que nous avons optimisées en DFTB. Parmi ces minima, les n plus bas en énergie ont été réoptimisés en DFT (PBE, B3LYP). Les énergies relatives des différents minima, les énergies d'interaction, de complexation, et de déformation ont été calculées ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées. Les effets de base ont été étudiés en comparant les résultats obtenus avec une base double ζ (+polarisation), 6-31G**, à ceux obtenus avec une base triple ζ (+polarisation +diffuses), 6-311+G(2d,2p). Les erreurs de superposition de base ont été prises en compte grâce à la méthode counterpoise dans un premier temps. De même, les effets de la dispersion ont été évalués en utilisant les corrections empiriques de S. Grimme (D2 et D3). Ces calculs ont été réalisés sur les systèmes pesticide(H₂O)_i pour i = 1-20.

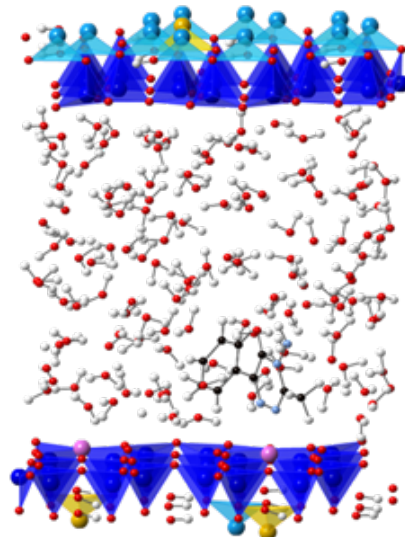


Fig 1. Représentation du système complet Metamidon-(Ca-Montmorillonite) hydraté

Mots-Clefs : micro-solvatation, pesticide, DFT, DFTB, dynamique

PB-8) Etude Théorique et Expérimentale du réarrangement de Hock sous catalyse acide de Lewis (InCl_3)

Agathe Fayet*^{1,2}, Bastien Nay¹ and Gilles Frison²

¹ Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, CNRS, ENSTA, IP Paris, Palaiseau, France

² Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France

Contact: agathe.fayet@sorbonne-universite.fr

Le réarrangement de Hock est une réaction catalysée par un acide (initialement de Brønsted) impliquant un hydroperoxyde benzylique ou allylique. Il conduit au clivage oxydant d'une liaison C-C, accompagné de la migration d'un des carbones sur l'oxygène le plus proche de l'hydroperoxyde. Un intermédiaire oxocarbenium électrophile est ainsi formé puis hydrolysé pour conduire à des composés carbonylés ou phénoliques (Figure 1a). Cette réaction est d'une grande importance dans l'industrie, permettant la production de millions de tonnes de phénol et d'acétone chaque année¹. Malgré cela, elle reste peu utilisée en synthèse organique et son mécanisme n'est pas complètement élucidé à ce jour. Dès lors, nous proposons une étude théorique utilisant la DFT en parallèle d'une approche expérimentale, dans le but d'évaluer pleinement le mécanisme de cette réaction et de démontrer sa capacité à produire des composés d'intérêt. En raison de ses importantes propriétés en tant qu'acide de Lewis, son faible coût, sa recyclabilité et sa tolérance envers l'eau, le chlorure d'indium(III) a été choisi comme acide de Lewis pour promouvoir la réaction².

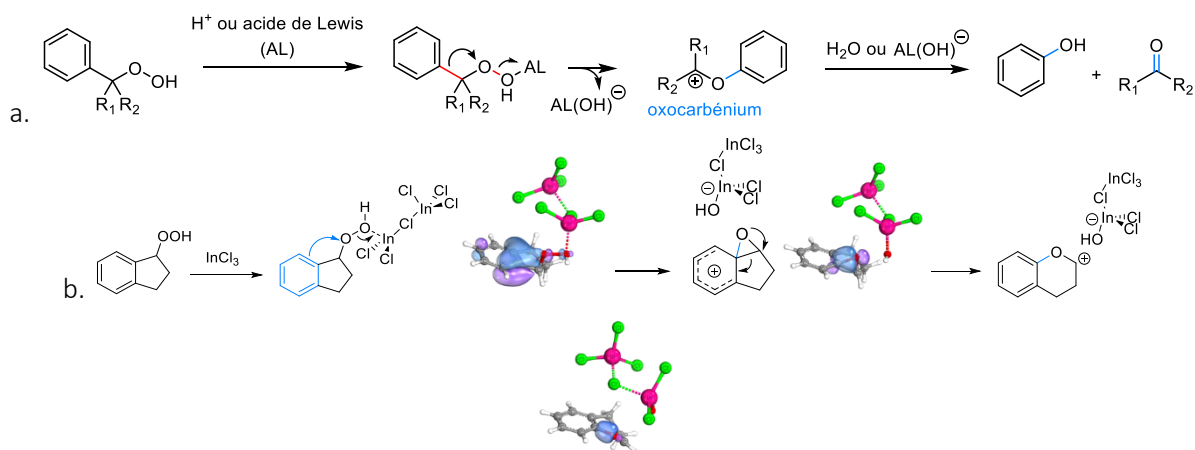


Figure 1 : a. Mécanisme supposé du réarrangement de Hock, b. Changement de la structure électronique durant les étapes du réarrangement de Hock au départ d'un hydroperoxyde d'indane

Ce travail se décompose selon trois axes de recherche : (i) élucider le mécanisme du réarrangement de Hock grâce à des études DFT et des analyses du réarrangement électronique le long du chemin réactionnel, (ii) investiguer les réactions secondaires qui pourraient rentrer en compétition avec la réaction d'intérêt afin de rationaliser l'application de cette dernière au niveau expérimental, (iii) explorer la structure du catalyseur afin de mettre en lumière la forme active qui permet de promouvoir le réarrangement.

Cette étude nous a notamment permis de mettre en évidence la présence d'un intermédiaire « benzénium » formé en amont du produit final lors du réarrangement, ainsi que la formation d'un homodimère de chlorure d'indium (III) jouant le rôle de superélectrophile pour favoriser le réarrangement (Figure 1b.).

Mots-Clefs: Mécanisme de réaction, Réarrangement de Hock, DFT, InCl_3 homodimère

Remerciements : ANR (projet RHOCKI n° ANR-19-CE07-0012), CNRS, Ecole Polytechnique, Sorbonne Université

PB-9) Mechanistic insights of selective intramolecular O-atom transfer mediated by bioinspired copper complexes

GAMBOA Stefani;^A SIMAAN Jalila;^A ORIO Maylis^A

A) iSm2, Aix Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Marseille, France

Contact: stefani.gamboa-ramirez@etu.univ-mrs.fr

Lytic polysaccharide monooxygenases (LPMO) and particulate methane monooxygenase (pMMO) have attracted much attention due to their ability to perform activation of very strong C-H bonds such as cellulose and methane, respectively.⁷¹ Bioinspired model complexes have allowed to identify Cu^{III}-OH species and mixed-valent Cu^{II}OCu^{III} species as reactive intermediates able to perform strong C-H bond activation although no direct evidence of their formation in enzymatic systems could be obtained.² In a previous work, our group has used a “substrate-binding” ligand approach and observed a regio- and stereoselective copper-mediated hydroxylation of C-H bonds of tridentate N-donor ligands RPY₂ (N,N-bis-[2-(2-pyridyl)ethyl] alkylamine) upon reaction of the Cu(I) precursors with molecular oxygen.³ Two different ligands were used bearing either activated benzylic substrate (indane), or non activated cyclopentyl substrate (see Fig 1). Hydroxylation of activated ligand L₁ gives only the cis-hydroxylated product in 50% yield, while for the non-activated ligand L₂, no hydroxylation was observed (Figure 1). In the present work, a detailed mechanistic study based on Density Functional Theory (DFT) is reported to rationalize the experimental findings. The resulting mechanism for the activated ligand L₁ points towards the formation of a peroxide specie in the side-on (P) μ-η²:η²-peroxo mode upon reaction with molecular oxygen. This species appears in equilibrium with a Cu₂^{III}(μ-O₂) oxo (O) complex that will further perform the C-H activation. Our computations indicates that the P/O isomerization is the rate limiting step of the reaction with a ΔG[#] = 8.6 kcal.mol⁻¹ for the activated ligand L₁. Hydroxylation of activated ligand L₁ shows a much smaller activation barrier (ΔG[#] = 1.9 kcal.mol⁻¹) than for non-activated ligand L₂ in (ΔG[#] = 10.0 kcal.mol⁻¹) in agreement with experimental observations (Figure 1).

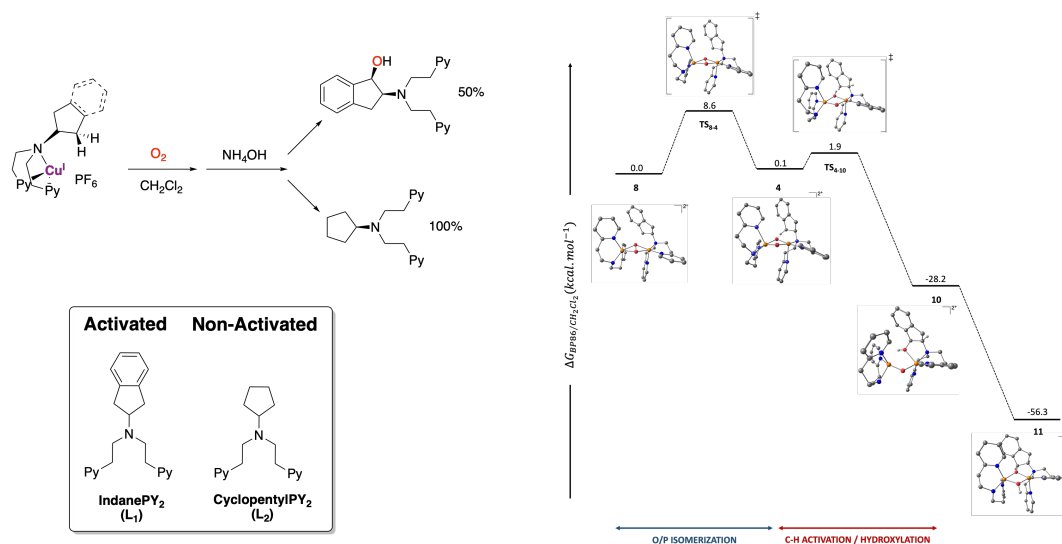


Figure 1. From experimental observations to computational investigation of the regio- and stereoselective copper-mediated hydroxylation reaction with the tridentate N-donor RPY₂ ligands.

Mots-Clefs: Reactivity, DFT, O-O and C-H activations.

⁷¹ P. H. Walton, and G.J. Davides, *Curr Op Chem Biol* 31 (2016) 195-207.

² J. A. Isaac, A. Thibon-Pourret, A. Durand, C. Philouze, N. Le Poul, C. Belle, *Chem. Commun* (2019), 55, 12711

³ I. Blain, P. Bruno, M. Giorgi, E. Lojou, D. Lexa, and M. Réglér, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1297-1304.

PB-10) Conversion d'une réaction concertée asynchrone en mécanisme par étapes ou parfaitement synchrone sous l'effet d'un champ électrique externe orienté – Analyse ELF

GEOFFROY Antoine;^ALABET Vanessa;^AALIKHANI Esmail^A

A) MONARIS, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

Contact: antoine.geoffroy_neveux@sorbonne-universite.fr

Les travaux traitant de l'influence d'un champ électrique externe orienté (OEEF pour Oriented External Electric Field) sur la réactivité des composés organiques ont connu une recrudescence ces dernières années, notamment du fait des perspectives qu'offre ce type de stimulus externe pour contrôler une réaction.¹ Ainsi il a été mis en évidence, théoriquement et expérimentalement², qu'un champ électrique externe correctement orienté peut catalyser une réaction chimique et/ou en modifier la sélectivité. Par ailleurs, Matta et al. ont montré qu'un OEEF peut également modifier significativement la largeur de la barrière d'activation de certaines réactions concertées, suggérant un effet sur le degré d'asynchronicité des processus constituant l'étape élémentaire.³

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un OEEF sur le mécanisme de double transfert de protons dans le complexe pyrazole-guanidine. Cette réaction, concertée en l'absence de champ, présente en effet un profil d'énergie potentielle avec un large plateau dans la région de l'état de transition, suggérant un mécanisme fortement asynchrone à l'interface entre mécanisme concerté et par étapes.⁴ L'évolution du mécanisme de la réaction en fonction du sens et de l'intensité du champ a été étudié par DFT (ω B97XD/6-311++G(2d,2p)), complété par une analyse topologique de la fonction ELF (electron localization function) le long de la coordonnée réactionnelle dans le contexte de la théorie BET (bonding evolution theory). Nous avons ainsi pu montrer que suivant le sens de l'OEEF, il est possible de stabiliser un intermédiaire réactionnel zwitterionique dont la structure est proche d'une pyrazole déprotonée en interaction avec une guanidine protonée ou bien de synchroniser les 2 transferts de proton, voire même d'inverser l'ordre dans lequel les 2 protons sont transférés.⁵

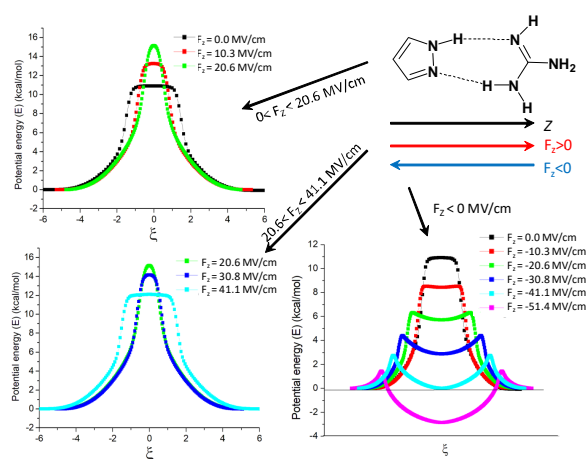


Figure 2. Profils d'énergie potentielle du double transfert de proton dans le complexe pyrazole-guanidine sous l'effet d'un champ électrique

- (1) Stuyver, T.; Danovich, D.; Joy, J.; Shaik, S. External Electric Field Effects on Chemical Structure and Reactivity. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2020, 10 (2). <https://doi.org/10.1002/wcms.1438>.
- (2) Aragonès, A. C.; Haworth, N. L.; Darwish, N.; Ciampi, S.; Bloomfield, N. J.; Wallace, G. G.; Diez-Perez, I.; Coote, M. L. Electrostatic Catalysis of a Diels–Alder Reaction. *Nature* 2016, 531 (7592), 88–91. <https://doi.org/10.1038/nature16989>.
- (3) Arabi, A. A.; Matta, C. F. Effects of External Electric Fields on Double Proton Transfer Kinetics in the Formic Acid Dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13 (30), 13738. <https://doi.org/10.1039/c1cp20175a>.
- (4) Schweiger, S.; Rauhut, G. Plateau Reactions: Double Proton-Transfer Processes with Structureless Transition States. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107 (45), 9668–9678. <https://doi.org/10.1021/jp0350060>.
- (5) Geoffroy-Neveux, A.; Labet, V.; Alkhanani, M. E. Influence of an Oriented External Electric Field on the Mechanism of Double Proton-Transfer between Pyrazole and Guanidine: From an Asynchronous Plateau Transition State to a Synchronous or Stepwise Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022, en révision.

Mots-Clefs: Réactivité, Champ électrique, Double transfert de proton, DFT, asynchronicité

PB-11) Minimal Ribozymes For Autocatalytic Networks: Cleavage Vs Ligation Reactions

JUILLÉ Marie;^A FORGET Sélène;^A STIRNEMANN Guillaume;^A HÉNIN Jérôme;^A DUBOUÉ-DIJON Élise;^A LAAGE Damien^B

A) *Laboratoire de Biochimie Théorique & Institut de Biologie Physico-Chimique, CNRS, 13 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France;* B) *Département de chimie, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris, France.*

Contact: marie.juille@ens.psl.eu

Ribozymes are enzymes made of ribonucleic (RNA) acids: as such, they can both catalyze chemical reactions (typically, their own formation or splicing), and carry genetic information. This specificity has led to the formulation of the RNA World hypothesis, in which RNA molecules could potentially play both roles of retaining genetic information and of maintaining chemical reactions in simple self-replicating systems. Because ribozymes cannot synthesize RNA strands one nucleotide at a time but can rather assemble fragments, such a self-replicative system would be formed by a pool of RNA oligonucleotides that could assemble into ribozymes that could catalyze their own formation. Such a realization has recently been achieved on a model ribozyme system, but with fragments that are too large to be obtained *de novo* in abiotic conditions⁷². The main issue with smaller ribozymes (and thus smaller fragments) is that they catalyze their self-splicing instead of the ligation.

Our goal is to understand how the ribozyme size influences the equilibrium between the ligation and cleavage reactions. To that end, we use classical molecular dynamics simulations on the model harpin ribozyme⁷³. First, we quantify the accessibility of reactive conformations. We employ enhanced sampling strategies⁷⁴ that allow to assess the exploration of the ribozyme conformational space. We show that experimental structures that differ in sequence and size exhibit key differences in their conformational exploration and conformational plasticity, which are expected to have a key impact on their reactivity. Second, we develop a novel and rigorous alchemical transformation protocol in the Colvar module of NAMD⁷⁵ in order to quantify the relative changes in the free-energy differences between the reactant and product states of the ligation/cleavage reaction for this ribozyme. I will show how this was first calibrated on a model system, then I will discuss the associated challenges of such a strategy, and finally, its application to the hairpin ribozyme.

Mots-Clefs: RNA, Molecular Dynamics, Enhanced Sampling, Alchemical Transformations.

⁷² E. J. Hayden, G. von Kiedrowski, and N. Lehman, *Angew Chemie* 120 (2008) 8552–8556.

⁷³ M. J. Fedor, *Biochemistry* 38 (1999) 11040–11050.

⁷⁴ L. Wang, R. A. Friesner, and B. J. Berne, *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 9431–9438.

⁷⁵ G. Fiorin, M. L. Klein, and J. Hénin, *Molecular Physics* 111 (2013) 3345–3362.

PB-12) Multi-scale Models of Cross-Linked poly-epoxies: from bulk to surfaces

LACAZE-DUFAURE Corinne, ANAND Kanika, CHITER Fatah, DUGUET Thomas

CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP- ENSIACET 4 allée Emile Monso - BP44362, 31030 Toulouse cedex - France.

Contact: corinne.dufaure@ensiacet.fr

Poly-epoxies are of great technological importance among the class of thermosetting polymers. They have been extensively used as matrices of composites in aeronautic sectors, structural adhesives and as insulated coatings or casings for electronics^{1,2}. However, the structure of the bulk and the surface of these polymers forming complex architectures remain rarely explored using combination of multi-scale modelling techniques. The present work reports structural studies, from the bulk to the surface, of a poly-epoxy polymer using molecular dynamic (MD) simulations and DFT computations.

The poly-epoxy polymer is composed of cross-linked diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) and ethylene diamine (EDA) monomers (Figure 1) in stoichiometric ratio of 2 DGEBA:1 EDA.

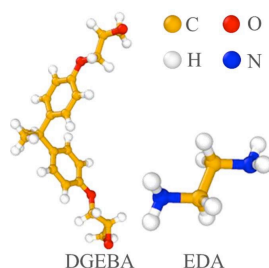


Figure 1. The molecular structure of the monomers composing the cross-linking polymer

We report a combined MD and DFT approach for describing the cross-linked epoxy polymer models: several mixtures of monomers, consisting of molecules of DGEBA and EDA in a stoichiometric ratio of 2:1, with different box sizes, were equilibrated (GAFF calculations) and cross-linking was performed using a step-by-step process of polymerization. A polymerization rate of ca. 92-94% was achieved and it led to bulk polymer models with 1.1 g/cm³ density in agreement with experimental value. Three polymer bulk models, i.e. M1 (880 atoms), M2 (1760 atoms) and M3 (3520 atoms) were used for DFT based electronic structure and cohesive energy calculations. A MD-based surface polymer model (1760 atoms) was constructed by polymerizing a liquid mixture of constituent monomers (32 DGEBA : 16 EDA) along with a 20 Å-thick vacuum. The polymerized surface model (ca. 94%) was then optimized using PBE-D2 approach to further calculate its electronic structure and reactivity towards metal atoms.

This fundamental study not only envisaged improving the present understanding of poly-epoxy materials but could pave the path towards its surface applications.

¹ P.H. Lin and R. Khare, *Macromolecules*, 42(12), pp.4319-4327 (2009).

² C. Li, A. Strachan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53(2), pp.103-122 (2015).

PB-13) TST appliquée à la déshydrogénation de l'acide formique sur Pd(111)

LECROART Loïc^{A,B}; FINGERHUT Jan^B; BORODIN Dmitriy^B; KANDRATSENKA Alexander^A; KITSOPOULOS Theofanis^B; WODTKE Alec M.^{A,B}

A) Department of Dynamics at Surfaces, Max-Planck-Institute for Biophysical Chemistry, Am Fassberg 11, 37077 Göttingen, Germany; B) institute for Physical Chemistry, Georg-August University of Göttingen, Tammannstraße 6, 37077 Göttingen, Germany.

Contact: loic.lecroart@mpinat.mpg.de

La cinétique de la déshydrogénation de l'acide formique en dioxyde de carbone a été étudiée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comprenant la polarisation de spin. Dans ce travail, nous présentons les différentes constantes de vitesse calculées à partir de la théorie de l'état de transition (TST) pour le mécanisme incluant la formation du formate. Les enthalpies et les barrières sont en accord avec précédents calculs DFT^{1,2}. La rupture de la liaison O-H de l'acide formique pour former le formate est sujette à une importante contre-réaction ($k_{\text{HCOO}+\text{H}} \rightarrow \text{HCOOH} \approx 10k_{\text{HCOOH}} \rightarrow \text{HCOO}+\text{H}$) à cause d'effets entropiques. Cependant, les différents produits de la réaction sont plus susceptibles de s'éloigner l'un de l'autre que de former de nouveau l'acide formique. Nous montrons également différents modes de diffusion du formate sur la surface Pd(111), dont les constantes de vitesse sont plusieurs ordres de grandeur supérieures à celle de la rupture de la liaison C-H, faisant du formate une molécule extrêmement mobile sur la surface métallique.

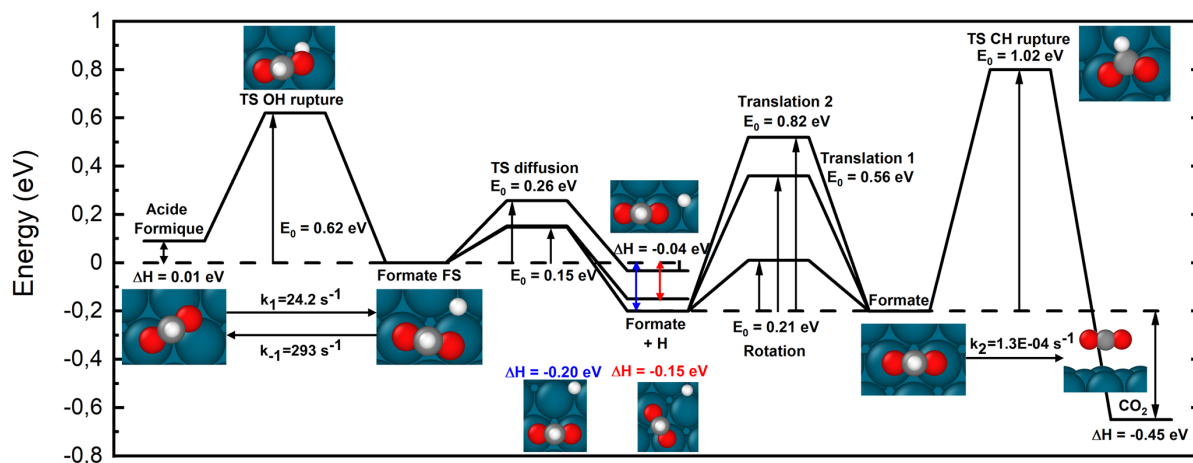


Figure 1. Mécanisme pour la déshydrogénation de l'acide formique en dioxyde de carbone impliquant la formation du formate. Les différentes barrières d'activation (E_0) et enthalpies de réaction (ΔH) pour les états de transition et les états stables, respectivement, sont affichés en eV. Après formation du formate, les trois diffusions présentées sont celles de la diffusion de l'Hydrogène du site hcp au deux sites fcc adjacents disponibles, ainsi que la rotation du formate le long de la liaison Pd-O. Une rotation du même genre est possible pour le formate seul avec une barrière de 0.21 eV. Translation 1 et Translation 2 réfèrent à une translation du formate le long du premier et du second vecteur de surface, respectivement. Les constantes de vitesses de la rupture/formation de la liaison O-H de l'acide formique, ainsi que la rupture de la liaison C-H du formate sont aussi présentées.

Mots-Clefs: TST, Déshydrogénation, Acide formique, Diffusion

1 J. Scaranto, M. Mavrikakis, Surface Science 650 (2016) 111–120

2 Q. Luo et al. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 4149–4156

PB-14) Détermination de la fonction d'acidité de Hammett de milieux acides fluorants par études combinées RMN/DFT

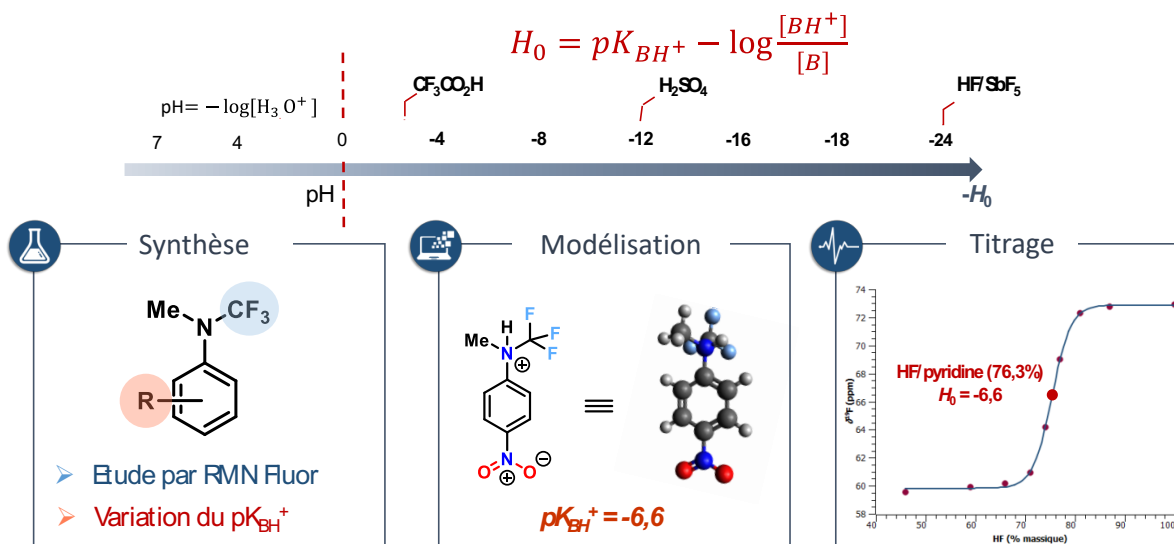
LONGUET Mélissa ;^A GUEGAN Frederic ;^A MICHELET Bastien ;^A THIBAudeau Sébastien ^A

A) IC2MP, Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet TSA 51106 86073 POITIERS, France.

Contact: melissa.longuet@univ-poitiers.fr

Les composés fluorés ont une importance considérable, notamment dans l'industrie pharmaceutique, où plus de 25% des médicaments contiennent au moins un atome de fluor. Les milieux acides concentrés et superacides sont très utilisés dans les réactions de fluoration, et comprendre leurs propriétés, notamment déterminer leur acidité, représente un enjeu important en synthèse organique. En 1932, Hammett a proposé l'extension de l'échelle de pH aux acides forts,⁷⁶ par l'introduction de la fonction H_0 : $H_0 = pK_{BH^+} - \log\left(\frac{[BH^+]}{[B]}\right)$ avec B un indicateur basique, BH^+ son acide conjugué (acide fort) et pK_{BH^+} son pKa. Hammett s'est concentré sur des dérivés de l'aniline qui répondent fortement aux méthodes spectroscopiques UV-visible et dont l'absorption varie avec l'état de protonation. Des travaux plus récents montrent que la spectroscopie RMN peut également permettre d'évaluer l'acidité de milieux concentrés mais cette technique demeure encore sous-développée.⁷⁷

Nous nous sommes récemment intéressés au développement de nouveaux indicateurs d'acidités, répondant en RMN, et pouvant être utilisés dans tout type de milieux acides forts. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur des dérivés d'anilines N-trifluorométhylées, dont la réponse en RMN ^{19}F est forte. Dans cette présentation, nous montrerons comment ces espèces peuvent être synthétisées, leur acidité prédite par calculs DFT (sur la base d'une calibration méthodologique⁷⁸ vis-à-vis de données expérimentales⁷⁹) et enfin comment elles peuvent être employées pour mesurer in situ l'acidité de milieux (super)acides fluorant. En particulier, nous soulignerons l'apport de la modélisation sur la prédiction de la sensibilité RMN des indicateurs proposés, condition importante de l'applicabilité de nos systèmes.



Mots-Clefs : synthèse organique, milieu (super)acide, DFT, RMN.

⁷⁶ L. H. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2721.

⁷⁷ (a) D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 29 (1996) 129 ; (b) D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10901.

⁷⁸ R. W. Pereira, R. O. Ramabhadran, *J. Phys. Chem. A.* 124 (2020) 906.

⁷⁹ (a) M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.* 57 (1957) 1 ; (b) M. Jeffrey Jorgenson, D. R. Hartter, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 878.

PB-15) Etude mécanistique de la conversion de la tyrosine en dopaquinone par la tyrosinase via des méthodes QM/MM.

MANGEL Océane ; ^A JAMET Hélène ; ^A BELLE Catherine^B

A) Laboratoire DCM/Sith, Université Grenoble Alpes, CNRS-UGA UMR 5250, 301 rue de la chimie, 38610 GIERES, France ; B) Laboratoire DCM/Cire, Université Grenoble Alpes, CNRS-UGA UMR 5250, 301 rue de la chimie, 38610 GIERES, France

Contact: oceane.mangel@univ-grenoble-alpes.fr

Durant la synthèse de la mélanine, la conversion de la tyrosine en dopaquinone est catalysée par la tyrosinase, une enzyme di-nucléaire à cuivre contenant dans sa forme active un ion peroxyde. Un dysfonctionnement dans la production de la mélanine pouvant entraîner de nombreux problèmes de santé⁸⁰, comprendre le mécanisme réactionnel de la tyrosinase est essentiel. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur ce sujet, en utilisant pour la plupart une tyrosinase bactérienne comme modèle^{81,82}. Afin d'acquérir une meilleure compréhension de ce mécanisme, des métadynamiques au niveau QM/MM ont été utilisées, et nous avons reproduit la déprotonation de la tyrosine suivie d'un mouvement de l'un des atomes de cuivres, comme proposé dans les études cristallographiques³. Nous avons également pu observer l'ouverture du groupement peroxyde à la suite de la déprotonation. L'objectif de notre étude est maintenant d'obtenir une meilleure estimation de la barrière d'énergie de chaque étape de la réaction. Pour cela, nous utilisons des méthodes telles le NEB (nudged elastic band), réalisé sur des systèmes modèles, et l'intégration thermodynamique. De plus, une partie de la complexité du système provient de la configuration de spin. La tyrosinase contenant un centre à cuivre di-nucléaire, le couplage est supposé être antiferromagnétique ce qui correspond à un état singulet. Afin de représenter cet état tous les calculs ont été réalisés en utilisant une approche de symétrie brisée. Néanmoins, il est possible d'envisager un changement de configuration au cours de la réaction, donnant un état triplet, ce qui permettrait une plus grande mobilité du cuivre. Des études sont actuellement en cours sur des systèmes modèles afin de modéliser ce changement de configuration.

Mots-Clefs: Tyrosinase, métadynamique, QM/MM, mécanisme enzymatique, symétrie brisée

⁸⁰ M. Yaar, *Journal of Investigative Dermatology*, 133, (2013) 11–13

⁸¹ Y. Matoba, S. Kihara, N. Bando, H. Yoshitsu, M. Sakaguchi, K. Kayama, S. Yanagisawa, T. Ogura, M. Sugiyama, *PLoS Biol*, (2018) 16(12)

⁸² T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 16890–16897

PB-16) Etude computationnelle des propriétés optiques non-linéaires de photo-commutateurs spiropyran-merocyanine : des molécules isolées aux monocouches auto-assemblées

MARALDI Marilù Grace;^{A,B} DELLAI Angela;^A CASTET Frédéric^A

A) Institut des Sciences Moléculaires, Bâtiment A12 351 Cours de la Libération, Talence, France; B) Department of Chemistry «G. Ciamician», University of Bologna, Via Selmi 2, Bologna, Italy

Contact: mgmaraldi98@gmail.com

La conception de matériaux photosensibles, permettant une commutation réversible à distance de leurs propriétés électroniques ou optiques, constitue un des grands défis actuels dans les domaines de l'optoélectronique et de la photonique¹. La plupart des dispositifs existants repose sur une variation des propriétés optiques linéaires du système à la fois pour écrire/effacer et lire les informations sur le matériau, ce qui conduit à un processus de lecture destructeur. Pour éviter ce problème, la réponse optique non linéaire (ONL)² des molécules peut être exploitée pour une lecture non destructive, car l'utilisation d'un rayonnement proche infrarouge ne déclenche pas de photocommutation incontrôlée (Figure 1). Pour introduire des photochromes ONL dans un dispositif à l'état solide, des monocouches auto-assemblées peuvent être conçues efficacement. Dans ce contexte, la chimie computationnelle est importante dans la conception de matériaux fonctionnels 2D commutables. Mon projet porte sur l'investigation théorique et la simulation des propriétés optiques linéaires et ONL de photocommutateurs basés sur une structure spiropyrane-merocyanine³, à la fois en solution et dans des agrégats modèles (dimères et monocouches), au moyen de calculs TDDFT et s-TDDFT⁴.

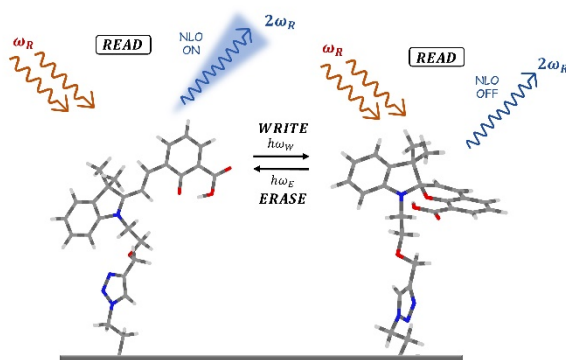


Figure 1. Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif de mémoire optique constitué d'un photocommutateur spiropyrane-merocyanine.

- 1) F. Castet et al., Accounts of chemical research 2013, 46, 2656
- 2) A. Plaquet, Physical Chemistry Chemical Physics 2008, 10, 6223
- 3) S. Aiken et al., Dyes and Pigments 2018, 149, 92-121
- 4) de Wergifosse M., Grimme S., J. Chem. Phys. 2018, 149, 024108

Mots-Clefs: propriétés optiques non-linéaires des molécules, photocommutateurs organiques, chimie computationnelle, TDDFT

PB-17) Réduction des stress/contraintes mécaniques pour la conception d'électrodes résiliente pour batteries Li-ions

MARECHAL Maxime^A; BERTHELOT Romain^A; ROZIER Patrick^B; SAUBANERE Matthieu^A

^A Institut Charles Gerhardt Montpellier, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^B Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Univ Toulouse III Paul Sabatier, CNRS, France

Contact : maxime.marechal@umontpellier.fr

La demande et la production d'énergie ne cessent d'augmenter, entraînant de plus en plus de tensions et de problèmes géopolitiques. Un déficit supplémentaire est d'assurer la transition écologique sans réduire la production d'énergie. Dans ce contexte de nouvelles sources d'énergies sont utilisées mais sont souvent intermittentes d'où la nécessité d'avoir des dispositifs de stockage pour lisser la distribution d'énergie dans le temps⁽¹⁾. Les batteries sont essentielles si elles répondent à un cahier des charges exigeant notamment en terme de densité d'énergie, de prix, de puissance, de durabilité et de durée de vie.

Afin d'augmenter les performances des batteries il est nécessaire de travailler sur l'électrode positive car c'est elle qui est limitante. Un matériau en vue est le composé $\text{LiNi}_{(1-2x)}\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{O}_2$ (NMC). L'objectif est de remplacer le Cobalt qui est toxique et cher par du Ni qui l'est moins, cette substitution améliore la capacité et le coût mais diminue fortement les performances électrochimiques en cyclage, sa durée de vie.

L'altération des performances en cyclage est en partie due à une dégradation structurelle et mécanique des électrodes pendant la lithiation/délithiation. Ces processus conduisent finalement à une diminution de la capacité lors des cycles électrochimiques et sont une des principales causes de la défaillance éventuelle d'une batterie⁽²⁾. Des variations de paramètres de maille et de volume entraînent des déformations et des contraintes dans les matériaux d'électrodes. Ces contraintes peuvent provoquer des dégradations jusqu'à la fracturation et la perte de contact entre les collecteurs de courant et les matériaux des électrodes.

Une solution proposée par les expérimentateurs pour améliorer la durabilité de ces matériaux est la faible substitution isovalente des métaux de transition non-actifs électrochimiquement par d'autres éléments⁽³⁾. Cette substitution permet de stabiliser la structure des NMC sans modifier la structure électronique autour du niveau de Fermi. Ceci signifie que l'amélioration des performances n'est pas due à un effet électronique mais bien à un effet mécanique. Afin de tester un grand nombre de compositions chimiques nous passons d'une approche empirique à une approche rationnelle afin de concevoir des matériaux strain-less et résilients.

Puisque ces matériaux sont désordonnés, ont une composition chimique complexe et que l'on souhaite travailler à l'échelle de la nano-particule ces systèmes ne sont pas triviaux à étudier en DFT. Nous avons donc proposé un modèle physique multi-échelle des dégradations. La structure cristalline de nos matériaux est vue comme un réseau de ressorts représentant les liaisons entre deux métaux de transition, paramétrés via des calculs DFT et auxquels on a attribués une constante de raideur et une longueur d'équilibre. Par la suite nous pourrions appliquer des cycles de contraintes mécaniques mimant les contraintes électrochimiques pour simuler le vieillissement de ces matériaux. La formation de cracks, de transitions de phases et de migrations d'atomes. Dans le but de créer un modèle qui puisse trouver une composition chimique optimale répondant à un cahier des charges.

Mots-Clefs: Modélisation Multi-échelle, Substitution, Stress/Contraintes, Batteries Li-ions

(1) E.M. Erickson, C. Ghanty, D. Aurbach, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 3313

(2) A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, J. P. Mat. Sci. (2014)

(3) T. Weigel & al ACS Energy Lett. 2019, 4, 508-516

PB-18) Étude théorique de la réactivité/sélectivité des dérivés du furfural par réaction de cycloaddition de type Diels-Alder/aromatisation

MOULANDOU-KOUMBA Richail Dubien^{A,B}, GUEGAN Frédéric^A, N'SIKABAKA Samuel^B, FRAPPER Gilles^A

A) IC2MP UMR 7285, Université de Poitiers—CNRS, 4 Rue Michel Brunet, TSA 51106, CEDEX 9, 86073 Poitiers, France ; B) Université Marien Ngouabi, Faculté des Sciences et Techniques, Unité de Chimie du Végétal et de la Vie, Brazzaville BP 69, Congo.

Contact : richail.dubien.moulandou.koumba@univ-poitiers.fr

Le développement de nouvelles technologies permettant l'accès à des molécules biosourcées d'intérêt selon des procédés plus économes en atomes, en eau et en énergie est devenu un enjeu industriel, environnemental et sociétal majeur. Le furfural est l'un des composés produits à grande échelle grâce aux déchets de biomasse lignocellulosique. Son prix de marché attractif (1,5-2,5 €/kg), fait de cette molécule un synthon stratégique pour la fabrication de produits biosourcés.⁸³⁻⁸⁴ Dans la précédente étude réalisée au sein de l'IC2MP, l'obtention d'aromatiques à travers une séquence de réaction de Diels-Alder/aromatisation à partir de dérivés du furfural et d'alcènes a été mise en évidence. La réactivité/sélectivité observée alors a été expliquée à l'aide de calculs DFT⁸⁵ et grâce aux méthodes plus élaborées. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation en amont de toute synthèse de la faisabilité et de la sélectivité d'une telle réaction dans le cas de dérivés d'alcynes, ouvrant la voie à une synthèse éco-responsable de phénols polysubstitués, plus économe en atomes que la réaction précédemment étudiée – l'aromatisation étant due à une simple prototropie et non une déshydratation. Les résultats obtenus montreront que la réaction est envisageable tant du point de vue cinétique que thermodynamique, et présente une certaine sélectivité. La rationalisation de cette dernière peut en outre se faire sur la base d'un modèle de compétition entre facteurs électroniques (réaction entre les sites de plus grande philicité) et stériques. La validation expérimentale de nos prédictions est en cours de réalisation au sein de l'institut.

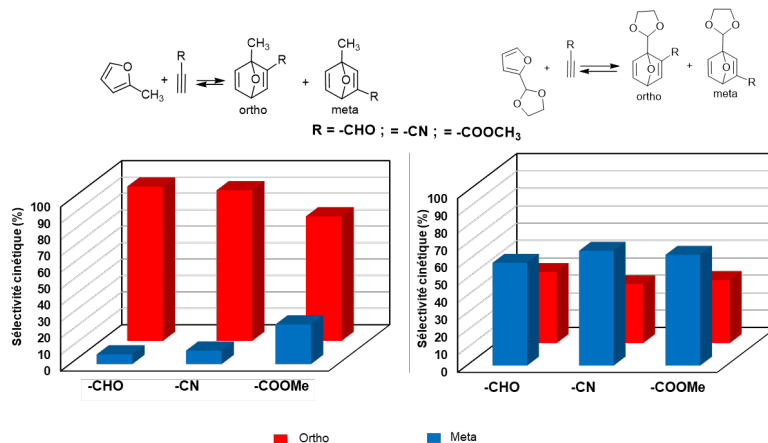


Figure 1. Sélectivité cinétique ortho/meta calculée pour deux séries de réaction de Diels-Alder étudiées.

Mots-Clefs : Chimie verte, Furfural, DFT, Réactivité/sélectivité, chemins réactionnels.

⁸³ K.Gupta, K.R. Rohit, Sanjay K Singh. *ChemCatChem* 11 (2018) 2326-2349.

⁸⁴ L.Avérous, & S. Caillol. *L'Actualité Chimique*, Société chimique de France, (2021) 95-100. hal0305856.

⁸⁵ I.V. Scodeller, K. De Oliveira Vigier, E.Muller, C.Ma, F. Guégan, R. Wischert, and F. Jérôme. *ChemSusChem*14 (2021) 313 –323

PB-19) Simulation des propriétés mécanoluminescentes d'un colorant organique

CASANOVA David,^A CASTET Frédéric,^B OWONA Josianne,^{A,B,C} TONNELE Claire^A

A) Donostia International Physics Center, Manuel Lardizabal Ibilbidea 4, 20018 Donostia, Gipuzkoa, Spain ;

B) Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, 351 Cr de la Libération, 33405 Talence, France ;

C) University of Hamburg, Department of Chemistry, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany.

Contact: josianne.owona@gmail.com

Les matériaux mécanoluminescents (ML) émettent des changements de couleur après une stimulation environnementale tels que le cisaillement, le broyage ou la pression externe. Ils peuvent être mis en application dans des domaines divers et variés tels que les technologies optiques, électroniques ou encore médicales. Les propriétés ML du cristal organique et ses agrégats sont déterminées par sa structure moléculaire et l'arrangement supramoléculaire. L'application de pression peut déclencher des modifications dans la conformation et l'empilement moléculaires se traduisant par des altérations de la longueur d'onde et de l'intensité d'émission. La compréhension des propriétés ML déjà rapportées expérimentalement et la conception idéale des matériaux organiques nécessitent une étude détaillée de ce phénomène complexe. Jusqu'à présent, très peu d'études théoriques ont évalué de manière exhaustive la ML dans les matériaux organiques que ce soit de la structure moléculaire du monomère et ses propriétés photophysiques à leur réponse ML à l'état solide.

Ce travail est basé sur l'étude expérimentale de Dong et al. qui ont rapporté que l'application d'une pression externe sur des cristaux de 9,10-bis((E)-2-(pyrid-2-yle)vinyle)anthracène (BP2VA) entraînait un changement drastique de sa photoluminescence¹. Concrètement, nous visons à caractériser les états électroniques excités d'un monomère isolé et de dimères empilés de BP2VA et à calculer leurs propriétés d'absorption et d'émission de fluorescence en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Avec Quantum ESPRESSO, nous simulons l'application d'une pression sur trois polymorphes pour ensuite analyser la transformation de l'arrangement moléculaire et les interactions intermoléculaires qui en résultent. Les différences de propriétés électroniques et optiques induites par les interactions intermoléculaires sont prises en compte avec TD-DFT et la décomposition diabatique des excitations est utilisée pour analyser la nature des transitions électroniques.

Mots-Clefs: Mécanoluminescence, TD-DFT, cristal moléculaire, Quantum ESPRESSO, fluorescence

¹ Y. Dong, B. Xu, J. Zhang, X. Tan, L. Wang, J. Chen, H. Lv, S. Wen, B. Li, L. Ye, B. Zou, W. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10782.

PB-20) Modélisation de la dynamique de nano-gouttes d'hélium ultra froides

PANZOU Roland ; LEWERENZ Marius

Univ Gustave Eiffel, Univ Paris Est Créteil, CNRS, UMR 8208, MSME, F-77454 Marne-la-Vallée, France

Contacts: roland.panzou@univ-eiffel.fr ; marius.lewerez@univ-eiffel.fr

Depuis 30 ans, les nano-gouttes d'hélium présentent un intérêt particulier pour les expérimentateurs. En effet, c'est un milieu dense, fini, froid et liquide qui en fait une excellente matrice pour des applications en spectroscopie, en physique des collisions ainsi qu'en chimie ultra froide avec la possibilité d'isoler des intermédiaires réactionnels d'intérêt comme HOCO dans $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ ou de synthétiser des matériaux innovants avec les nano filaments de métaux. Ces phénomènes sont dus aux propriétés particulières du comportement collectif quantique des atomes d'hélium à des températures $T < 1 \text{ K}$ qui classent les nano-gouttes d'hélium parmi les liquides quantiques. Nous nous proposons de modéliser la dynamique de la photodissociation¹ de molécules immergées dans des nano-gouttes d'hélium, l'implantation de dopants ainsi que la dynamique de ce fluide, c'est-à-dire la déformation et le déchirement, à des températures avoisinant 0,37 K. Pour tenir compte des effets quantiques, la méthodologie repose sur la technique des potentiels effectifs³.

Dans le premier cas évoqué ci-dessus, une excitation au-delà du seuil de fragmentation moléculaire conduit à deux scénarios dépendants de l'amortissement énergétique de la matrice liquide. La première observation est la recombinaison rapide dit « effet de cage² » et la seconde est celle où les photo-fragments perdurent dans le bain. Cependant, dans un environnement de taille nanométrique, une autre voie est possible avec la sortie des photofragments de la nano-goutte d'hélium avec ou sans atomes du solvant. Dans cette partie, des résultats de simulation de photodissociation² du diiode à différentes énergies d'excitation seront montrés pour des systèmes contenant des milliers d'atomes d'hélium (2500 à 9000 He). Grâce à cela, nous obtenons des statistiques sur la vitesse et la taille des photo-fragments I@He_n similaires aux résultats expérimentaux⁴ pour un système analogue CH_3 .

Selon des expériences utilisant des flashes à rayon X⁵ d'une femto seconde sur ces nano-gouttelettes, la forme de ces dernières est celle d'un géoïde ce qui indique une déformation par la rotation. Notre code permet de donner un moment cinétique L précis aux gouttes. En augmentant L, nous observons une transition entre déformation et fission puis fragmentation multiple. Pour évaluer rapidement le nombre et la taille des fragments, un algorithme d'analyse de graphe de complexité linéaire a été développé (« complete clustering »).

Pour finir, une étude préliminaire du dopage des nano-gouttes par des atomes de xénon sera présentée. En effet, la dynamique de recombinaison des dopants sous forme d'agrégat à l'intérieur de la nano-goutte passe par un état métastable qu'est le « snowball d'Atkins » connu des expérimentateurs.

Mots-Clefs: Nano-goutte d'hélium, Dynamique réactionnelle, Matrice quantique, Dopage, Fragmentation.

¹ R. Panzou, M. Lewerenz, *Molecular Physics* 119 (2021) e1977862.

² J. N. Murrell, A. J. Stace, R. Dammel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 1532–1539.

³ P. Slavicek, P. Jungwirth, M. Lewerenz, N. H. Nahler, M. Farnik, U. Buck, *J. Chem. Phys.* 107 (2003) 7743–7754.

⁴ A. Braun, M. Drabbels, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114303, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114304, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114305.

⁵ L. Gomez and al., *Science* 345 (2014) 906–909.

PB-21) Diffusion des Produits de radiolyse de l'eau tritiée dans une zéolithe 4A par dynamique moléculaire ab-initio : Effet du taux de chargement en eau

PERREAU Noah^{A,B} ; RAMSEYER Christophe^A ; GRIVET Manuel^A ; GROETZ Jean-Emmanuel^A ; RANDRIANANDRAINA Joharimanitra^A ; HAUDEBOURG Raphaël^B

A) *Laboratoire Chrono-Environnement, UMR 6249, Université de Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon Cedex, France;* B) *CEA/DAM, Centre de Valduc, F-21120 Is-sur-Tille, France.*

Contact: noah.perreau@univ-fcomte.fr

L'autoradiolyse de l'eau tritiée mène à la production de diverses espèces stables, parmi lesquelles du dihydrogène et du dioxygène gazeux. Le taux de production de ces espèces change significativement lorsque l'eau tritiée est adsorbée sur des zéolithes 4A, et ce de manière variable au cours du temps. Une première phase « catalytique », où la production est accélérée par rapport à l'eau libre, est suivie par une seconde phase de « recombinaison » au cours de laquelle la production diminue jusqu'à une disparition totale de ces espèces dans la phase gazeuse. Afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce système, une étude numérique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été entreprise avec l'aide du programme CP2K. La fonctionnelle PBE a été utilisée en combinaison avec les corrections de Grimme D2 pour la prise en compte des interactions de distance. Afin de réduire les temps de calcul, la maille de la zéolithe 4A a été remplacée par celle de la zéolithe K4, très similaire mais de taille réduite. Des simulations de dynamique moléculaire ab initio avec un pas de temps de 0,5 fs ont permis d'obtenir les trajectoires de différents mélanges d'eau, de dihydrogène et de dioxygène dans la zéolithe, correspondant à différents taux de chargement. Des calculs similaires ont été initiés pour le peroxyde d'hydrogène, un autre produit stable de la radiolyse de l'eau suspecté d'intervenir dans les mécanismes de la recombinaison. Ces trajectoires simulées ont permis de calculer des MSD (mean squared displacements) et les coefficients de diffusion associés, renseignant sur la dynamique relative des espèces dans le système. L'eau ainsi que le peroxyde d'hydrogène ont tendance à être immobilisés dans les sites d'adsorption, contrairement au dioxygène et dihydrogène. Ces résultats suggèrent les types de rencontre les plus probables entre les différents réactifs, guidant par la suite la recherche de mécanismes de réaction.

PB-22) Influence de l'échange et de corrélation électronique sur les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires.

Sylvain PITIE,^A Yannick DAPPE,^B François MAUREL,^A Mahamadou SEYDOU^A

A) ITODYS, Université de Paris-cité, 15 rue Jean-Antoine de Baif, 75013 Paris, France.

B) CEA Saclay, Université Paris-Saclay, SPEC, CEA, CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

Contact : sylvain.pitie@u-paris.fr

Depuis la popularisation des calculs de transport électronique en utilisant la DFT (« Density Functionnal Theory ») couplée à la NEGF (« Non-Equilibrium Green-Function ») par Datta⁸⁶ dans les années 1990, des efforts de développement importants ont été réalisés afin d'apporter une meilleure précision des calculs théoriques confrontés aux mesures expérimentales. Le problème principal étant la mauvaise description des termes d'échange et corrélation par les fonctionnelles de type LDA ou GGA massivement utilisées jusqu'alors. Les méthodes proposées comme celle utilisant la correction dite « Scissors » (DFT+Scissors)⁸⁷ pour ajuster les niveaux d'énergie, ou la méthode GW² sont difficiles à mettre en œuvre pour la première ou très gourmandes en temps de simulation pour la seconde. Une proposition d'amélioration consiste à introduire des fonctionnelles à longue portée et/ou hybrides pour une meilleure description des niveaux d'énergie électroniques de la jonction moléculaires. C'est dans ce cadre que nous avons développé un code de calcul de transport efficace et interfacé avec le code Gaussian16⁸⁸. Il permet non seulement d'accéder à la batterie de fonctionnelles implémentées, mais aussi de pouvoir ajouter des effets de solvants implicites. Pour cela, ce dernier utilise l'Hamiltonien DFT pour générer les NEGF et déterminer les propriétés électroniques des jonctions moléculaires.

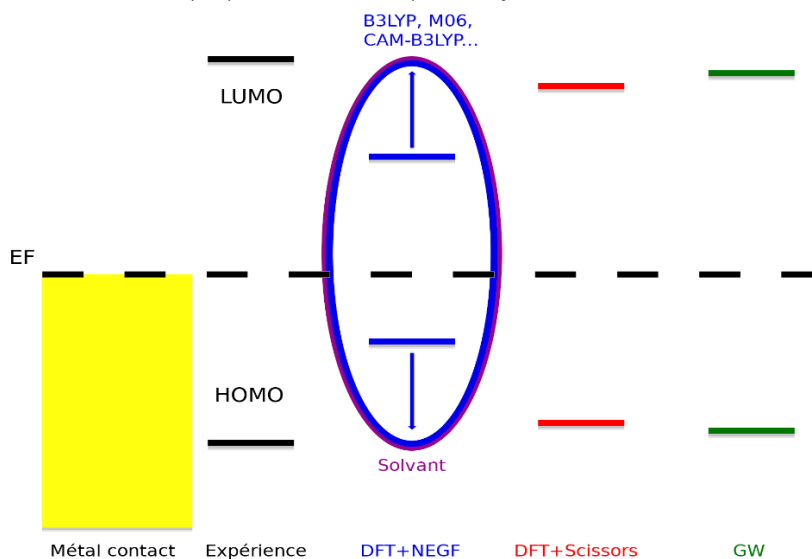


Figure 1. Schéma comparaison des gap HOMO-LUMO pour une jonction métal-molécule-métal expérimental et fonction de la méthode théorique, DFT+NEGF (bleu), DFT+ Σ (rouge) et GW (vert).

Mots-Clefs: DFT+NEGF, jonction moléculaire, transport électronique.

⁸⁶ Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge university press, 1997.

⁸⁷ Thoss, M.; Evers, F. Perspective: Theory of Quantum Transport in Molecular Junctions. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148* (3), 030901.

⁸⁸ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. Gaussian 16. Gaussian, Inc. Wallingford, CT 2016.

PB-23) Photochrom grafted gold nanoparticle for solar energy harvest and storage

POIDEVIN Corentin,^A FIHEY Arnaud,^A

A) Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, 35000 Rennes, France

Contact: corentin.poidevin@univ-rennes1.fr

Molecules able to undergo reversible photoisomerization (photochroms) keep on attracting wide attention for their use in: molecular solar thermal storage (MOST), molecular switches, motors or memory. In particular, in the context of renewable energy search, MOST are considered as promising strategy for solar energy harvest and storage.⁸⁹ It has been shown that grafting photochroms on materials could lead to an increase in the stored energy.² Additionally, large metal nanoparticle (starting at 279 atoms for Au) exhibit surface plasmon resonance band.³ Thus, we wanted to study computationally photochroms for MOST grafted on large thiolate protected gold nanoparticles to explore the effect of both steric constraints and the plasmon resonance band on the isomerization and the stored energy. As the size of these systems can easily excide the 1000 atoms, we used tight-binding DFT (DFTB) which have proven to be reliable in this context.⁴ We are studying both the influence of both the packing and of the size of the nanoparticles on these properties with norbornadiene/quadracyclane (NBD/QC) derivatives as MOST as illustrated in Figure 1.

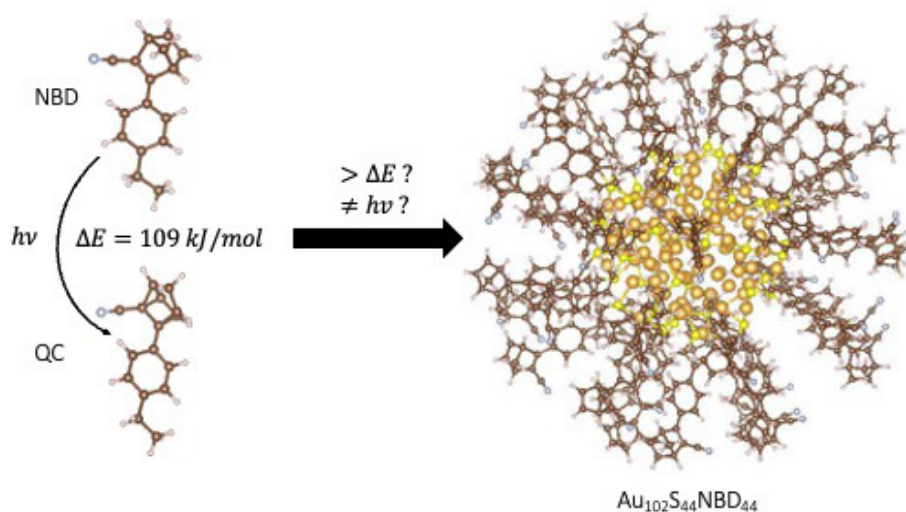


Figure 1. Illustration of NBD to QC isomerization and its grafting on a gold nanoparticle.

Mots-Clefs: Molecular solar thermal, DFTB, gold nanoparticles.

⁸⁹ Wang, Z.; Erhart, P.; Li, T.; Zhang, Z. Y.; Sampedro, D.; Hu, Z.; Wegner, H. A.; Brummel, O.; Libuda, J.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, *Joule* **2021**, 5 (12), 3116–3136.

² Kucharski, T. J.; Ferralis, N.; Kolpak, A. M.; Zheng, J. O.; Nocera, D. G.; Grossman, J. C. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (5), 441–447.

³ Sakthivel, N. A.; Theivendran, S.; Ganeshraj, V.; Oliver, A. G.; Dass, A. *JACS*, **2017**, 43 (139), 15450–15459.

⁴ Dominguez-Castro, A.; Lien-Medrano, C. R.; Maghrebi, K.; Messaoudi, S.; Frauenheim, T.; Fihey, A. *Nanoscale* **2021**, 14 (13), 6786–6797.

PB-24) Impact de la substitution anionique sur les propriétés électroniques et électrochimiques des électrodes pour batteries

Clara ROBERT^A, Marie-Liesse DOUBLET^A, Bernhard T. Leube^B, Jean-Marie Tarascon^B

^A Institut Charles Gerhardt Montpellier, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^B Collège de France, Paris, France

Contact: clara.robert@umontpellier.fr

Augmenter la densité d'énergie, l'autonomie et la durabilité des batteries Li-ion est un besoin urgent depuis l'annonce de la fin des véhicules thermiques pour 2035 en Europe. Pour répondre à la demande du marché automobile et équiper les véhicules électriques de demain, la capacité des matériaux d'électrodes à stocker des charges doit être augmentée de manière significative.¹ En 2013, la découverte d'une double redox anionique et cationique a permis de doubler la capacité spécifique d'une famille d'oxydes de métaux de transition lamellaires. Si l'origine du processus anionique est maintenant admis par la communauté scientifique, sa réversibilité est limitée par des instabilités électroniques et structurales du réseau d'oxygène en oxydation, qui se caractérisent le plus souvent par un dégagement de O₂ et donc une dégradation du matériau d'électrode au cours des cycles. Pour stabiliser le réseau anionique, les recherches se sont concentrées ces dernières années sur le remplacement de l'anion oxygène par un élément plus stable en oxydation comme le soufre et/ou le sélénium.

Nos études se sont portées sur les électrodes enrichies en lithium du composition Li_{2-y}TiX₃ (X=S,Se,S/Se).

Alors que les électrodes Li₂TiS₃ et Li₂TiSe₃ ne présentent pas d'activité électrochimique, l'électrode Li₂TiS_{3-x}Se_x cycle de manière réversible. La capacité des électrodes mixtes montre cependant un comportement non-monotone inattendu en fonction de la composition en sélénium (Fig.1). Une étude de la structure électronique de ces phases a été réalisée par la méthode DFT pour comprendre l'origine de ce comportement et de la capacité observée expérimentalement. Ces études ont permis d'identifier l'impact de l'électronégativité, de la distribution S/Se et de la taille des anions sur l'énergie et la nature des bandes d'énergie impliquées dans l'activité électrochimique de ces phases. Nous montrons qu'un processus de redox anionique ne peut avoir lieu sans l'implication dynamique des états électroniques des métaux de transition.

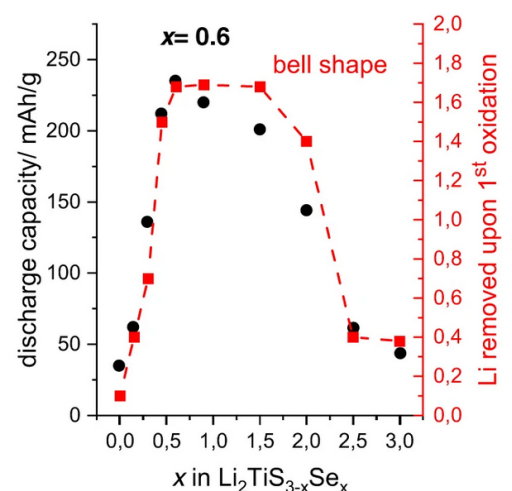


Figure 1. Capacité de décharge gravimétrique⁴ du premier processus de décharge (noir) et activité

Mots-Clefs: Redox Anionique Substitution Batteries

¹ Goodenough, J. B. & Park, K.-S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. J. Am. Chem. Soc. 135, 1167–1176 (2013)

² M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M. L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J. M. Tarascon, Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes Nat. Mater., 2013, 12, 827–835

³ Seo, D.-H. et al. The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials. Nat. Chem. 8, 692–697 (2016)

⁴ Leube B. T., Robert C., Foix D., Porcheron B., Dedryvere R., Rousse G., Salager E., Cabelguen P. E., Abakumov A. M., Vezin H., Doublet M. L., Tarascon J.M. Activation of anionic redox in d(0) transition metal chalcogenides by anion doping, Nature Communications #1 12 –

PB-25) Multiscale modeling approaches for the protein-solid interface

SACQUIN-MORA Sophie,^A

A) *Laboratoire de Biochimie Théorique, CNRS UPR9080, Institut de Biologie-Physico Chimique, 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

Contact: sacquin@ibpc.fr

The adsorption of proteins on solid surfaces remains a complex but central issue in the biomaterials field, which requires us to understand this process at the atomic level. In particular, designing efficient devices using immobilized proteins requires us to grasp details of the protein-solid interface, such as the adsorbed enzyme orientation, the stability of the adsorption and its consequences on the protein function⁹⁰. Such information can be obtained using molecular modeling approaches on different scales, either with classical all-atom Molecular Dynamics simulations, or with coarse-grain calculations based on Elastic Network Models. Applications on [NiFe]-hydrogenases (which catalyze hydrogen oxidation)³⁻⁴ and copper-bilirubin oxidase (which catalyzes oxygen reduction)⁵ show how simulations give us insight on factors determining enzymes orientation on the electrode surfaces, and how the adsorption on a solid surface can impact proteins structure, dynamics and mechanical properties, and therefore their catalytic activity. Furthermore, simulations on β -glucosidase A (a central enzyme for cellulose degradation) adsorbed on bare and SAM-functionalized gold surfaces highlight how one must find an acceptable stability-activity trade-off when working with immobilized enzymes⁵.

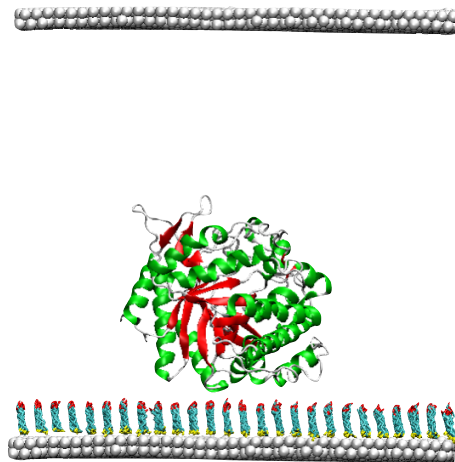


Figure 1. Adsorption of the enzyme β -glucosidase A on a gold surface functionalized with SAMs

Mots-Clefs: Protein-Surface, Molecular Dynamics, Coarse-grain model, Elastic network model, Protein function.

⁹⁰Hitaishi et al., *Catalysts*, 8 (2018) 192.

²Oteri et al., *PCCP*, 16 (2014) 11318.

³Oteri et al., *J. Phys. Chem. B*, 118 (2014) 13800.

⁴Bourassin et al., *J. Phys. Chem. B*, 124 (2020) 8516.

⁵Bourassin et al., *Langmuir*, 38 (2022) 1313.

PB-26) Déshalogénéation initiée par liaison halogène : stabilité in-vivo de radiopharmaceutiques marqués à l'astate 211

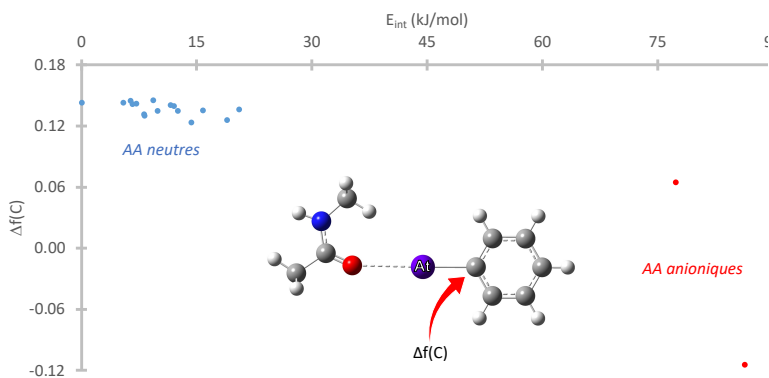
YSSARTIER Thibault,^{A, B} MONTAVON Gilles,^B LE QUESTEL Jean-Yves,^A GALLAND Nicolas^A

A) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France ; B) IMT Atlantique, CNRS, SUBATECH, UMR 6457, F-44307 Nantes, France.

Contact : thibault.yssartier@univ-nantes.fr

L'astate est l'halogène le plus lourd mais aussi un radioélément ($Z = 85$). Son isotope ^{211}At , présente un temps de demi-vie court (7,2 heures) et émet lors de sa désintégration des particules alpha de haute énergie. Il est particulièrement prometteur pour une utilisation en médecine nucléaire. ^{211}At doit cependant être guidé via l'utilisation d'un vecteur biologique ciblant les cellules cancéreuses. Le protocole de marquage le plus courant vise à former une liaison $\text{C}_{\text{aryle}}-\text{At}$ pour obtenir la molécule de N-succinimidyle-3-astatobenzoate (SAB), malheureusement insuffisamment stable in-vivo. Le mécanisme de déshalogénéation reste inconnu car les espèces marquées sont impossibles à identifier (échelle des ppb, expérimentalement « invisibles »). La modélisation moléculaire est alors un outil incontournable pour élucider ce mécanisme.¹ Pour des radiopharmaceutiques iodés, un mécanisme de déshalogénéation in-vivo de la liaison $\text{C}_{\text{aryle}}-\text{I}$ a été identifié.² Il est initié par la formation d'une liaison halogène. Sachant que At est le plus fort donneur de liaison halogène,³ un tel mécanisme peut être envisagé pour le SAB.

Dans ce contexte, des calculs de chimie quantique relativistes en deux composantes (prenant en compte le couplage spin-orbite) ont donc été réalisés afin de quantifier les interactions par liaison halogène entre un modèle du SAB (PhAt) et des sites nucléophiles d'acides aminés (AAs). Les fonctionnelles hybrides et hybrides méta-GGA B3LYP et PW6B95, précédemment validées pour l'étude de l'astate,⁴ ont été utilisées avec la base de fonction de qualité triple-zêta dhf-TZVPD-2c. Différents descripteurs et indices de réactivité ont été évalués concernant la formation de la liaison halogène (énergie d'interaction, allongement de liaison C-At, ordre de liaison) et du mécanisme de déshalogénéation (charge naturelle et dual descriptor du carbone portant At). Ce travail a, in fine, permis de cerner les acides aminés susceptibles d'entraîner la déshalogénéation in-vivo du SAB.



Mots-Clefs : astate, effets relativistes, liaison halogène, radiochimie, médecine nucléaire

¹ F. Guérard, C. Maingueneau, L. Liu, R. Eychenne, J.-F. Gestin, G. Montavon, and N. Galland, *Acc. Chem. Res.* 54 (2021) 3264-3275.

² C. A. Bayse, and E. R. Rafferty, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5365-5367.

³ N. Guo, R. Maurice, D. Teze, J. Graton, J. Champion, G. Montavon, and N. Galland, *Nat. Chem.* 10 (2018) 428-434.

⁴ D.-C. Sergentu, G. David, G. Montavon, R. Maurice, and N. Galland, *J. Comput. Chem.* 37 (2016) 1345-1354.

PB-27) Simulation moléculaire de l'adsorption de CH₄ dans le kérogène : effets de la maturité et de la poromécanique

Kévin Potier, Amaël Obliger, Jean-Marc Leyssale

Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux/CNRS, Talence, France

Contact: kevin.potier@u-bordeaux.fr

Les simulations moléculaires permettent de s'affranchir des contraintes expérimentales et facilitent la caractérisation de l'adsorption des fluides dans les carbones poreux. Cependant, pour des raisons pratiques, ces simulations sont souvent réalisées en négligeant les déformations du matériau poreux induites par l'adsorption.

Nous présentons ici des simulations hybrides Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) / dynamique moléculaire isotherme-isobare (MD NPT) pour simuler l'adsorption de méthane dans le kérogène dans des conditions unjacketed, c'est-à-dire lorsque le kérogène est mis en contact avec un fluide à P et T fixés. Des modèles de kérogène obtenus en simulant l'évolution géologique de résidus organiques^{91,92} et couvrant une large gamme de maturités (rapport atomique H/C) sont considérés et simulés à 318 K et à des pressions allant de 1×10^{-2} à 500 bars. Les résultats sont comparés à l'approximation habituelle dans laquelle aucune déformation (pure GCMC) du carbone n'est prise en compte.

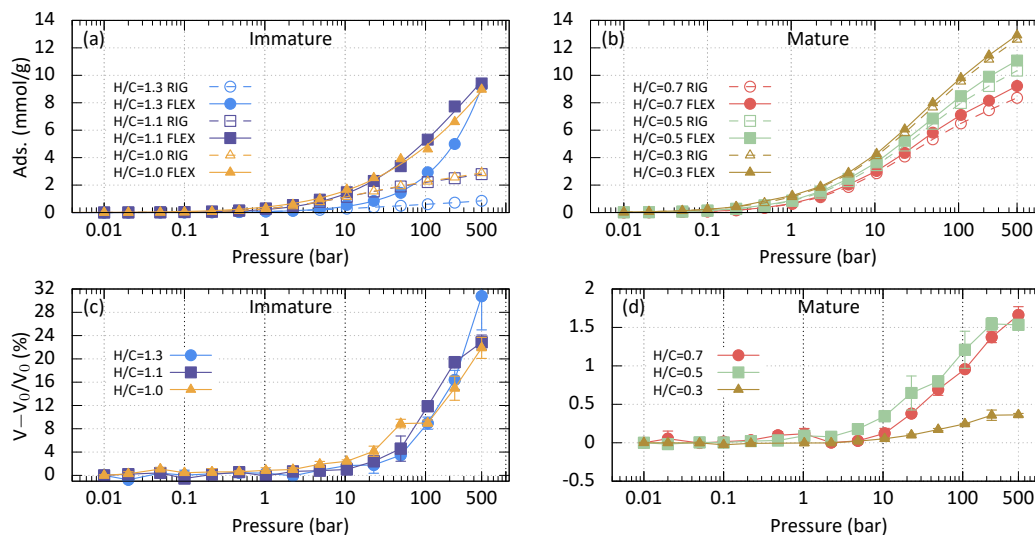


Figure 1. (a, b) Isothermes d'adsorption du méthane calculées avec les approches GCMC/MD NPT (FLEX) et GCMC (RIG).

(c, d) Isothermes représentant le changement de volume induit par l'adsorption dans le cas GCMC/MD NPT.

On observe (Figure 1. (a, b)) que la prise en compte des couplages poromécaniques a très peu d'effet à basse pression. En revanche, à des pressions plus élevées, l'approximation de la matrice rigide (RIG) conduit à une sous-estimation significative de la quantité adsorbée pour les kérogènes immatures. Cette sous-estimation diminue au fur et à mesure que la maturité augmente, ce qui reflète un changement dans la matrice, passant d'un ensemble de chaînes alkyles flexibles à un cluster rigide unique (percolant) de cycles aromatiques. Cette transition a un impact considérable sur la porosité, comme en témoigne le gonflement (Figure 1. (c, d)). En effet, contrairement aux carbones matures, les carbones immatures présentent peu ou pas de porosité à basse pression ; l'adsorption à une pression plus élevée est associée à la création de pores, mise en évidence par l'augmentation importante du volume (gonflement) de la matrice.

Mots-Clefs: simulations moléculaires, carbones poreux, adsorption, poromécanique

⁹¹ L. Atmani, et al., *Chemical Science* 8 (2017) 8325-8335.

⁹² L. Atmani, et al., *Energy Fuels* 34 (2020) 1537-1547.

PB-28) Etude par DFT de la structure électronique de dimères de pyrène

LABARRIÈRE Luc, MONCOMBLE Aurélien, CORNARD Jean-Paul

Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIRE, F-59000 Lille, France

Contact : aurelien.moncomble@univ-lille.fr

Les HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques) sont des composés hydrogénéocarbonés dont la structure plane permet une délocalisation électronique importante sur toute la molécule. La description des propriétés électroniques et spectroscopiques de ces molécules a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis une description suffisante de l'état fondamental et des états excités, dès lors que le nombre de cycles n'est pas trop important⁹³.

Les HAP sont impliqués dans les premières étapes de formation des suies dans les flammes. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature et font encore l'objet de débats⁹⁴. La première étape doit faire intervenir l'interaction de deux HAP, mais la nature de l'interaction entre ces deux molécules n'est pas claire et les observables obtenues expérimentalement (en particulier par fluorescence induite par laser) ne permettent pas de trancher directement sur les mécanismes et les espèces présentes⁹⁵.

L'objectif de cette étude est d'apporter des éléments de compréhension aux premières étapes en identifiant des espèces raisonnables reproduisant les résultats expérimentaux. Le pyrène (Figure 1) a été choisi comme molécule représentative : elle assez petite pour permettre des calculs à un niveau de théorie accessible, et sa présence dans les flammes est attestée⁹⁶.

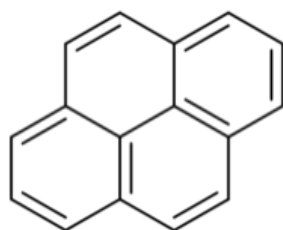


Figure 1. Structure du pyrène

Diverses méthodes pour reproduire les résultats expérimentaux (TD-DFT) et pour analyser les structures obtenues (par une étude des orbitales ou, plus directement, de la densité électronique (AIM en particulier)) ont été utilisées et seront présentées dans ce poster.

Mots-Clefs: AIM ; DFT ; HAP ; Spectroscopie UV-visible ; TD-DFT

⁹³R. M. Richard, J. M. Herbert, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1296-1306.

⁹⁴J. W. Martin, M. Salamanca, M. Kraft, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2022**, 88, 100956.

⁹⁵X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea, A. Faccinnetto, E. Therssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 8282-8294.

⁹⁶M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 14153-14162.

Posters- Session C- Jeudi 30 Juin

PC-1) Organisation et influence d'antiagrégants sur la membrane plasmique des plaquettes sanguines

ALLEMAND Florentin,^{A,B} LAGOUTTE-RENOSI Jennifer,^{A,C} DAVANI Siamak,^{A,C} RAMSEYER Christophe^B

A) EA 3920 Université Bourgogne Franche-Comté, 25000 Besançon, France ; B) Laboratoire Chrono Environnement UMR CNRS 6249, Université de Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France; C) Laboratoire de Pharmacologie Clinique et Toxicologie-CHU de Besançon, 25000 Besançon, France

Contact: florentin.allemand@edu.univ-fcomte.fr

Dans le cas des maladies cardiovasculaires, des médicaments antiagrégants sont couramment utilisés pour contrôler la coagulation des plaquettes sanguines. Les récepteurs transmembranaires P2Y logés au sein des membranes des plaquettes sont les cibles privilégiées de ces médicaments. Les antagonistes comme ticagrelor ou prasugrel se lient très efficacement aux récepteurs des récepteurs P2Y12 de manière réversible ou irréversible. Ils peuvent cependant conduire à des effets indésirables. Nous avons montré qu'ils présentent un fort caractère membranotrope. Ils ont une forte propension à s'insérer au sein de la membrane plasmique et peuvent influencer les propriétés intrinsèques de celle-ci. Dans un premier temps, nous avons réalisés des études en lipidomique pour déterminer la composition lipidique exacte de la membrane plasmique des plaquettes⁹⁷ en présence ou en absence de ticagrelor. Nous avons ensuite mené des simulations de dynamique moléculaire tout-atomes et gros-grains. Un modèle réaliste de cette membrane a été construit à l'aide de 1000 lipides correspondant à cette composition et dans laquelle 9 récepteurs P2Y12 ont été enchâssés. De manière surprenante, les récepteurs s'agrègent pour former des clusters de 2/3 récepteurs entourés de phospholipides enrichi en acide arachidonique et de cholestérol. Ces résultats corroborent de précédents travaux qui ont montrés que l'environnement lipidique du récepteur P2Y12 pouvait influencer son affinité pour différents ligands⁹⁸. Enfin, nous avons étudié l'insertion du ticagrelor au sein de cette bicouche lipidique modèle par dynamique moléculaire tout-atomes. Une modification de l'ordre lipidique des membranes modèles dès l'ajout d'une molécule a été observée. Une tendance à augmenter l'ordre lipidique à une plus forte concentration a pu être mis en évidence. Ces travaux ouvrent la voie à de futurs modélisations incluant le récepteur P2Y12 et sa membrane, afin d'étudier l'influence de la composition de l'environnement lipidique du récepteur et de l'insertion de médicament dans la membrane sur l'activité de P2

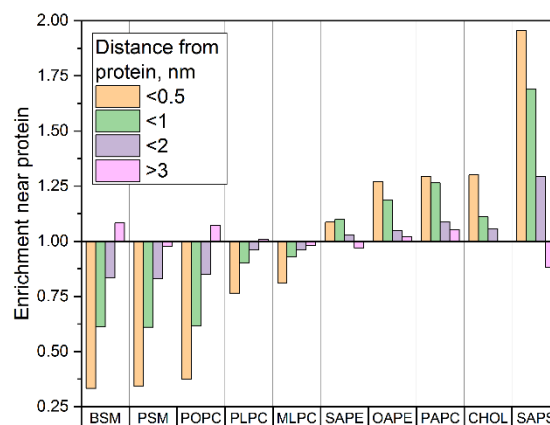


Figure 1. Enrichissement des différentes espèces de lipides à proximité des récepteurs P2Y12 après 100 μ s de simulation gros-grains (CHOL : Cholestérol, SM: Sphingomyéline, PC: Phosphatidylcholine, PE: Phosphatidyléthanolamine, PS: Phosphatidylsérine, B : Béhénique, P : Palmitique, O : Oléique, L : Linoléique, M : Myristique, S : Stéarique, A : Arachidonique)

Mots-Clefs: Dynamique Moléculaire, Membrane, Plaquettes sanguines, Ordre Lipidique.

⁹⁷ Lagoutte-Renosi, J., Allemand, F., Ramseyer, C., Rabani, V., & Davani, S. *International journal of molecular sciences*, (2021). 22(3), 1432.

⁹⁸ Haghighi, F., Yesylevskyy, S., Davani, S., & Ramseyer, C. *Pharmaceutics*, (2021). 13(4), 524.

PC-2) Deep inside molecules: Pharmacophoric research in immersive environment

LOEW Antoine;^A NGUYEN Roland;^A TALY Antoine;^B BAADEN Marc;^B BARBAULT Florent^A

A) Laboratoire ITODYS, Université de Paris, CNRS, F-75006 Paris, France B) Laboratoire de Biochimie Théorique, UPR 9080, Université de Paris, CNRS, 75005 Paris, France

Contact: florent.barbault@u-paris.fr

Nowadays, computational approaches for the discovery of biologically active compounds, also known as drug-design, are used routinely and get many successes¹. Among these techniques, virtual screening (VS), allows the consideration of millions of molecules and uses, for example, 3D pharmacophore perception to highlight the most promising ones. However, these methods generally failed to take into account the problem of selectivity which generally induces the failing of drug development².



Figure 1. Visualization of immersive molecular scene with oculus helmets.

Our goal is to combine the potential of VS with human knowledge of protein/ligand association given by improved visualization. To that extent, we developed an interactive approach to virtual screening by implementing the Pharmit³ software in the UnityMol⁴ visualization software. With our new tool, a chemist has the opportunity to design/modify the 3D-pharmacophore according to key interacting elements visualized through Virtual Reality (cf. figure 1). A demonstration will be proposed during the poster session.

- (1) Shoichet, B. K.; Kobilka, B. K. Structure-Based Drug Screening for G-Protein-Coupled Receptors. *Trends in Pharmacological Sciences* 2012, 33 (5), 268–272.
- (2) Slater, O.; Kontoyianni, M. The Compromise of Virtual Screening and Its Impact on Drug Discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery* 2019, 14 (7), 619–637.
- (3) Sunseri, J.; Koes, D. R. Pharmit: Interactive Exploration of Chemical Space. *Nucleic Acids Res* 2016, 44 (W1), W442–W448.
- (4) Lv, Z.; Tek, A.; Da Silva, F.; Empereur-mot, C.; Chavent, M.; Baaden, M. Game On, Science - How Video Game Technology May Help Biologists Tackle Visualization Challenges. *PLoS ONE* 2013, 8 (3), e57990.

Mots-Clefs: Molecular visualization, immersive drug-design, pharmacophore, virtual screening

PC-3) Filtration de polyphénols par une membrane d'ultrafiltration en polyéthersulfone : Une étude de dynamique moléculaire classique

CERTIAT Marie,^{A,B} TEYCHENE Johanne,^B GUIGUI Christelle,^B LABORIE Stéphanie,^B JOLIBOIS Franck^A

A) LPCNO, Université Fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, UMR5215, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Cedex 4 Toulouse, France ; B) TBI, INSA CNRS UMR 5504, INRA UMR 792, Université de Toulouse, 31077 Toulouse

Contact: certiat@insa-toulouse.fr

Abondamment retrouvés dans les plantes, les polyphénols ont dernièrement reçu une attention grandissante. En effet, leurs propriétés antioxydantes et anti inflammatoires trouvent de nombreuses applications thérapeutiques, notamment dans le traitement et la prévention du cancer ou des maladies cardiovasculaires⁹⁹. Les procédés membranaires d'ultrafiltration sont récemment apparus comme une alternative écologique et économique pour l'extraction des polyphénols contenus dans les jus verts issus du pressage de la biomasse. Toutefois, l'une des principales limitations à l'utilisation de ce procédé pour la récupération des polyphénols est le colmatage des membranes, en présence de sels tel que NaCl, qui entraîne une importante baisse de performance^{100,101}. Le mécanisme par lequel les cations favorisent le colmatage reste cependant encore mal compris¹⁰². La détermination et la compréhension des interactions présentes au voisinage de la membrane est donc primordiale à l'amélioration des conditions opératoires.

Les interactions présentes en solution, responsables de l'agrégation des acides tannique (TA) ou de leur adsorption à la surface de la membrane en polyéthersulfone (PES), en présence de sels, ont pu être étudiées et comparées dans le cadre de simulations de dynamiques moléculaires (MD) classiques à l'équilibre et hors équilibre. Dans un premier temps, la comparaison des spectres vibrationnels issus des MD et des spectres FTIR expérimentaux a permis de valider les modèles de PES et TA utilisés. Par la suite, des simulations de MD ont d'une part été réalisées afin de déterminer les interactions présentes à l'équilibre. D'autre part, une méthodologie visant à créer un flux d'eau au travers de la membrane a été développée, afin d'étudier les interactions en solution au plus proche des conditions expérimentales de filtration, au travers de simulations de MD hors-équilibre. (Figure 1) Le processus a été modélisé en appliquant des forces sur les molécules d'eau. Nous avons mis en évidence que la simple définition d'une force perpendiculaire au réseau membranaire entraîne des artefacts. La caractérisation des forces exercées a ainsi été améliorée par l'ajout de composantes supplémentaires, aléatoirement définies.

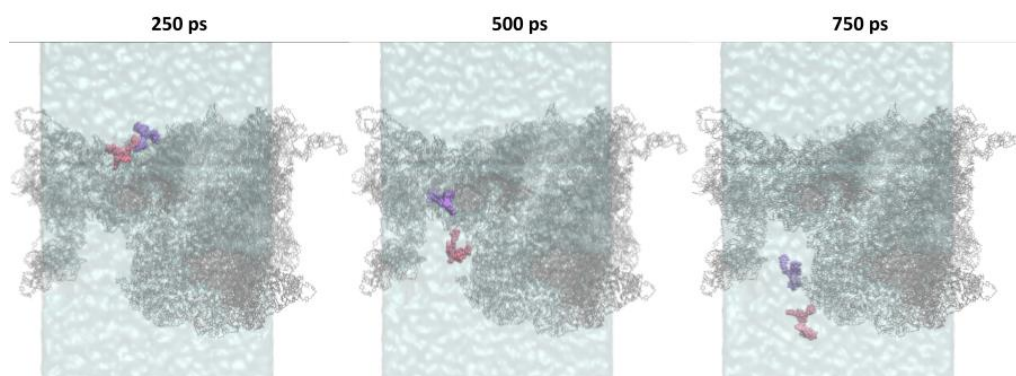


Figure 1. Simulation de MD hors-équilibre avec flux d'eau. Acides tannique en rouge et violet, PES en gris, eau en cyan.

Mots-Clefs: Dynamique moléculaire, Ultrafiltration, Colmatage

⁹⁹ F. F. de Araújo, D. de Paulo Farias, I. A. Neri-Numa and G. M. Pastore, *Food Chemistry* 338 (2021) 127535.

¹⁰⁰ C. M. Galanakis, E. Markouli and V. Gekas, *Separation and Purification Technology* 107 (2013) 245-251.

¹⁰¹ S. Yammine, R. Rabagliato, X. Vitrac, M. Mietton Peuchot and R. Ghidossi, *OENO One* 53(3) (2019).

¹⁰² W. Y. Ahn, A. G. Kalinichev and M. M. Clark, *Journal of Membrane Science* 309(1-2) (2008) 128-140.

PC-4) Que faire quand les données expérimentales sont incomplètes ? Détermination du site de liaison de HCO_3^- dans la PEP Carboxylase.

CHERON Nicolas^A

A) UMR 8640 PASTEUR, Département de chimie de l'ENS-PSL, 75005 Paris, France.

Contact: nicolas.cheron@ens.psl.eu

Tous les atomes de carbone qui nous entourent ont par le passé fait partie d'une molécule de CO_2 . Ils ont ensuite été transformés au cours de la seconde étape de la photosynthèse (cycle de Calvin-Benson, CBC). 23% de la capture du carbone sur Terre a lieu grâce à une enzyme du nom de PEP Carboxylase (PEPC) qui catalyse la réaction entre le bicarbonate (HCO_3^-) et le substrat PEP (PhosphoEnolPyruvate) dans des plantes appelées C_4 ¹⁰³. Conjointement avec l'enzyme Rubisco, la PEPC contrôle le flux du carbone dans les plantes et est supposée être l'une des étapes cinétiquement déterminantes du CBC¹⁰⁴. Notre but ultime dans ce projet est de décrire le mécanisme de la PEPC pour en étudier des mutants et proposer des stratégies d'ingénieries des plantes afin d'améliorer les rendements des cultures pour pallier aux problèmes d'alimentation mondiale à venir dans le futur.

Malheureusement, de nombreuses informations concernant le fonctionnement de la PEPC ne sont pas connues, en raison d'un faible nombre de structures cristallographiques, du manque de données de mutagénèses exploitables et de l'absence de simulations numériques réalisées sur ce système. Ainsi, le site de liaison d'un des réactifs (le bicarbonate) reste indéterminé ce qui empêche l'étude du mécanisme chimique. Nous présenterons la stratégie mise en place pour résoudre cette question, à savoir un protocole basé sur des simulations steered-MD et des calculs d'énergies libres par transformations alchimiques (FEP). Les artefacts numériques dus aux conditions périodiques et au changement de charge du système ont également été pris en compte. Nous avons ainsi pu identifier six sites de liaisons et calculer l'énergie libre de liaison du ligand dans chaque site ; l'un des sites s'avère nettement plus favorable que les autres, avec une valeur de $\Delta G_{\text{Liaison}}$ compatible avec la valeur de K_M .

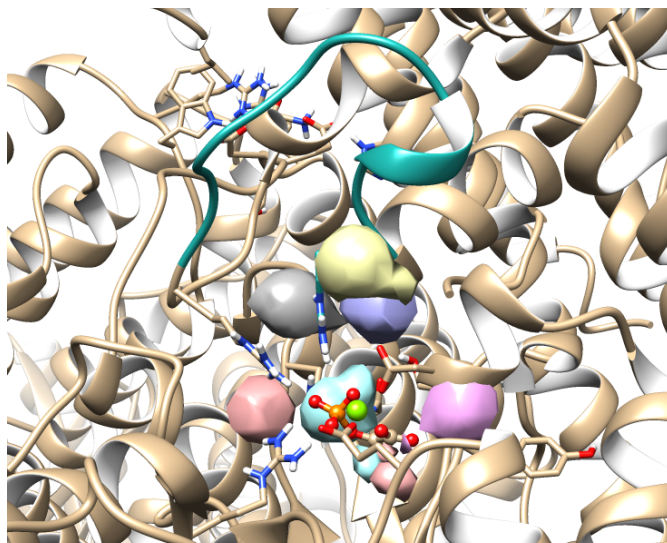


Figure 1. 6 poches identifiées pour la liaison du bicarbonate.

Mots-Clefs: Dynamique moléculaire, Calcul d'énergie libre, Echanges de répliques, Enzyme, Photosynthèse.

¹⁰³ R. F. Sage, T. L. Sage, et al., *Annu. Rev. Plant Biol.* 63 (2012) 19-47.

¹⁰⁴ S. von Caemmerer & R. T. Furbank, "Modeling C_4 Photosynthesis", in *C_4 Plant Biology* (Elsevier 1999) 173-211.

PC-5) Étude de la dissociation d'acides simples à l'interface eau-air avec réseaux de neurones

DE LA PUENTE Miguel;^A DAVID Rolf;^A GOMEZ Axel;^A LAAGE Damien^A

A) Laboratoire PASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure, PSL, Sorbonne Université, CNRS – ENS Paris, 24 Rue Lhomond, 75005 Paris

Contact: miguel.de.la.puente.martinez@ens.psl.eu

La réactivité chimique à l'interface eau-air est radicalement modifiée par rapport à celle en phase condensée. En particulier, il existe une abondante littérature décrivant le changement d'acidité des acides nitrique et formique à l'interface eau-air, mais les différentes études expérimentales¹⁰⁵¹⁰⁶ et de simulation¹⁰⁷¹⁰⁸ existantes ne sont pas toujours en accord sur les raisons, l'intensité et même le signe de ce changement. Nous avons étudié la déprotonation des acides nitrique et formique dans le bulk et à l'interface eau-air par simulations avec champs de force réactifs basés sur des réseaux de neurones¹⁰⁹. Ces réseaux de neurones, calibrés sur de la DFT BLYP, nous ont permis d'obtenir des calculs convergés d'énergie libre de réaction et de solvation. Nos résultats montrent que l'acidité de ces deux espèces augmente de façon abrupte de la phase vapeur vers l'intérieur de la phase condensée sur une région correspondant aux deux premières couches moléculaires jusqu'à atteindre une valeur plus importante que celle mesurée dans le bulk. Le changement d'acidité au voisinage de l'interface est lié à la différence d'énergie libre de solvation entre réactifs (acide et eau) et produits (base et hydronium). La plus grande acidité mesurée au sein de la phase condensée par rapport au bulk est une conséquence de l'effet stabilisant de l'interface sur l'ion hydronium, et dépend donc de la taille du système considéré. Ces deux résultats permettraient d'expliquer le désaccord entre méthodes présentant des sensibilités spatiales différentes, et ont une grande importance pour la rationalisation de la réactivité chimique sur des systèmes tels que les aérosols atmosphériques ou les micro-gouttes utilisées en catalyse.

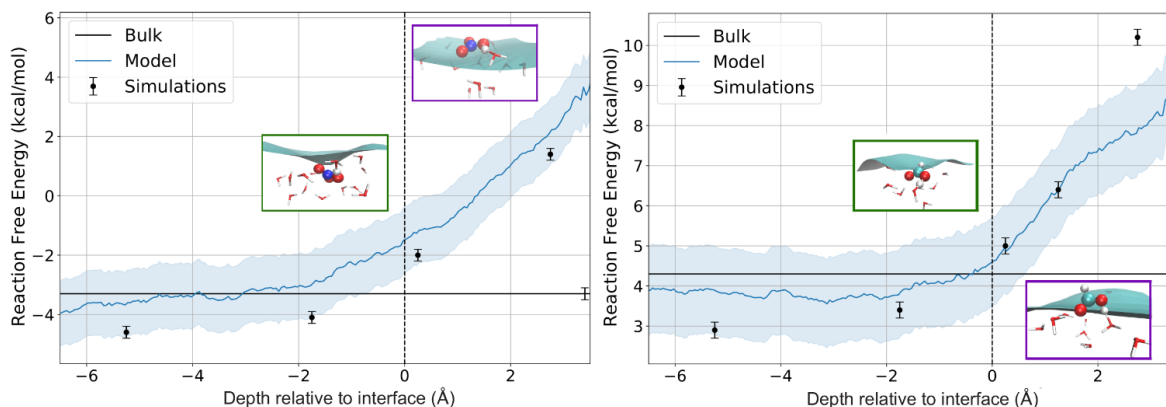


Figure 1. Énergie libre de réaction de l'acide nitrique (gauche) et l'acide formique (droite) en fonction de la distance à l'interface eau-air calculée directement par simulation et avec un modèle basé sur l'énergie libre de solvation des espèces. Des distances négatives (positives) indiquent des positions en dessous (au dessus) de l'interface eau-air.

Mots-Clefs: Interface eau-air ; Dynamique Moléculaire ; Intelligence Artificielle ; Réactivité ; Énergie libre

¹⁰⁵ M. Kido Soule et al., *J Phys Chem A* 111 (2007) 3349–3357.

¹⁰⁶ T. Lewis et al., *J Phys Chem C* 115 (2011) 21183–21190

¹⁰⁷ M. Baer et al. *J Phys Chem C* 118 (2014) 29412–29420

¹⁰⁸ G. Murdachaew et al. *Phys Chem Chem Phys* 18 (2016) 29756–29770

¹⁰⁹ H. Wang et al. *Comput Phys Commun* 228 (2018) 178–184

PC-6) Actively learning the yields of chemical reactions

DELMAS Vincent,^A VACHER Morgane,^A BLONDEL Aymeric,^A JACQUEMIN Denis,^A LAURENT D. Adèle^A

A) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France

Contact : vincent.delmas@univ-nantes.fr

La possibilité de réaliser des réactions chimiques possédant des rendements de réaction variés tout en ayant un coût expérimental moindre a augmenté grâce à la création d'expériences automatisées à haut débit (HTE). Des bases de données de réactions chimiques avec leur rendement de réaction (données étiquetées) sont dès lors disponibles (open reactionDB). Néanmoins, malgré leurs efficacités, les HTE sont difficiles à mettre en place dans la pratique et ne sont pas simplement interchangeables entre les différents types de réactions. Le nouvel essor de l'apprentissage automatique (Machine Learning, ML) grâce à la disponibilité de ces bases de données en chimie organique¹¹⁰ peut permettre d'éviter d'effectuer un criblage complet des réactions. En effet, l'apprentissage actif (i.e. Active Learning, AL) permet théoriquement de réduire la quantité de données étiquetées nécessaire tout en obtenant un modèle prédictif.¹¹¹ Il s'agit d'une procédure en deux étapes dans laquelle un petit nombre d'instances ou réactions chimiques étiquetées par leur rendement et un grand domaine de données non-étiquetées (réactions présentes dans l'espace chimique mais dont le rendement n'a pas été mesuré) sont créés. Ensuite, une étape en boucle fermée avec réapprentissage est utilisée, comme le montre la Figure 1.

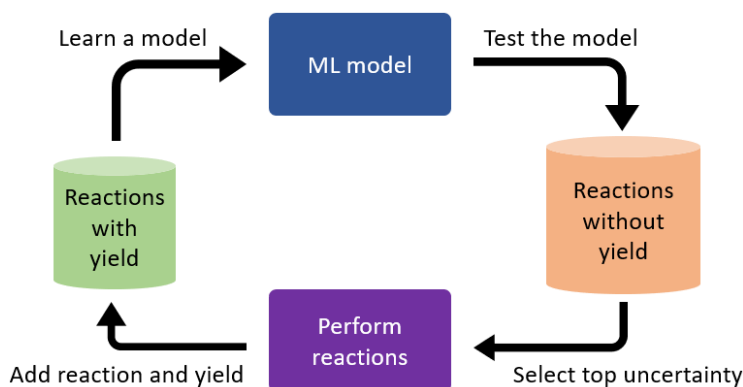


Figure 1. Schéma de la procédure utilisée en apprentissage actif (AL)

L'AL est, en revanche, presque toujours utilisé rétroactivement, c'est-à-dire en ayant déjà connaissance de la valeur des étiquettes. Un des problèmes techniques liés à l'AL en temps réel est la validation du modèle sur un ensemble de données distinctes ainsi que l'arrêt de la boucle. Nous présentons les résultats obtenus sur deux bases de données de réactions en utilisant un critère d'arrêt de l'AL jamais employé en chimie. Il s'agit du critère de Stabilisation de Prédiction (SP) dont l'objectif in fine est de guider l'exécution de l'AL en temps réel avec l'oracle en s'attaquant au problème de validation et de stoppage de la boucle.

Mots-Clefs : Machine Learning, Active Learning, Réaction chimique, Rendement de Réaction

110 Kearnes, S. M.; Maser, M. R.; Wleklinski, M.; Kast, A.; Doyle, A. G.; Dreher, S. D.; Hawkins, J. M.; Jensen, K. F.; Coley, C. W. The Open Reaction Database. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**. [10.1021/jacs.1c09820](https://doi.org/10.1021/jacs.1c09820).

111 Lang, T.; Flachsenberg, F.; von Luxburg, U.; Rarey, M. Feasibility of Active Machine Learning for Multiclass Compound Classification. *J. Chem. Inf. Model.* **2016**. [10.1021/acs.jcim.5b00332](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5b00332).

PC-7) Xénon-Azote sous pression : vers un nouvel allotrope 2D de l'azote

WANG Busheng ; GUEGAN Frédéric ; FRAPPER Gilles

Groupe Chimie Quantique Appliquée, IC2MP, 4 rue Michel Brunet TSA51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

Contact: gilles.frapper@univ-poitiers.fr

Dans le cadre de notre axe de recherche « Prédiction de matériaux sous pression »¹⁻³, je vous exposerai nos travaux relatifs à l'étude du diagramme de phase binaire Xénon-Azote dans la gamme de pression 0-100 GPa. L'hypothèse est que le gaz rare, associée à l'azote, pourrait favoriser sous pression l'émergence de nouvelles structures poreuses du fait de l'insertion du Xénon dans le réseau covalent d'azote. Ici, la pression favorise la cohésion chimique, tandis que la taille du gaz rare module celle des pores. Dès lors que la pression est relâchée, le Xénon s'échappe (ou pas) du réseau covalent pour laisser place à des structures allotropiques de l'azote ou à des structures XeN_x de type clathrate.

Tout d'abord, j'aborderai la problématique de la détermination par simulation numérique d'une structure cristalline à partir de l'unique connaissance de sa composition chimique. L'algorithme évolutionnaire (génétique) USPEX⁴ sera présenté en soulignant l'apport des concepts de la sélection naturelle Darwinienne à ce domaine CSP, Crystal Structure Prediction³. Les calculs DFT sont réalisés aux niveaux PBE, PBE-D3, SCAN+rVV10 ou HSE06 selon la propriété évaluée (structure cristalline, énergie, phonons, AIMD, gap énergétique, bandes, DOS, COHP, NIC, ...).

Puis, je détaillerai plus particulièrement les composés XeN_x stables thermodynamiquement vis-à-vis des réactifs Xe et $\epsilon-N_2$, et ceci de 25 à 100 GPa : $Xe(N_2)_2$, XeN_8 , $Xe(N_8)_2(N_2)$, XeN_{20} (Cf. Figure 1)⁵. Le nouvel allotrope 2D de l'azote, obtenu à partir de XeN_8 par ex., est de type éther-couronne ($N sp^2$) et 2D N_8 obéit à la règle de Hückel $4n+2$. Le clathrate XeN_{20} quant à lui piège le Xénon dans ses cages N_{48} ($N sp^3$). Néanmoins, il apparait que les phases Fm-3 NgN_{20} ($Ng= He, Ne, Ar, Kr$) sont également stables à 100 GPa, et que le réseau 3D covalent Fm-3 N_{20} peut être obtenu à partir des composés HeN_{20} et NeN_{20} à pression atmosphérique (rayon vdW(Ng) < r_{pore}).

Finalement, les propriétés électroniques et détonantes des composés stables à pression atmosphérique seront exposées. Les allotropes N_8 et N_{20} ont, respectivement, une densité d'énergie calculée de 7.3 kJ/g et 10.3 kJ/g au niveau PBE, à comparer au TNT (4,3 kJ/g). Nos résultats susciteront-ils des tentatives de synthèse ? C'est du moins un des objectifs de nos travaux dans le domaine « Computational Materials Discovery » soutenus par le GENCI, l'ANR, le Feder Nouvelle Aquitaine, le CNRS et l'Université de Poitiers.

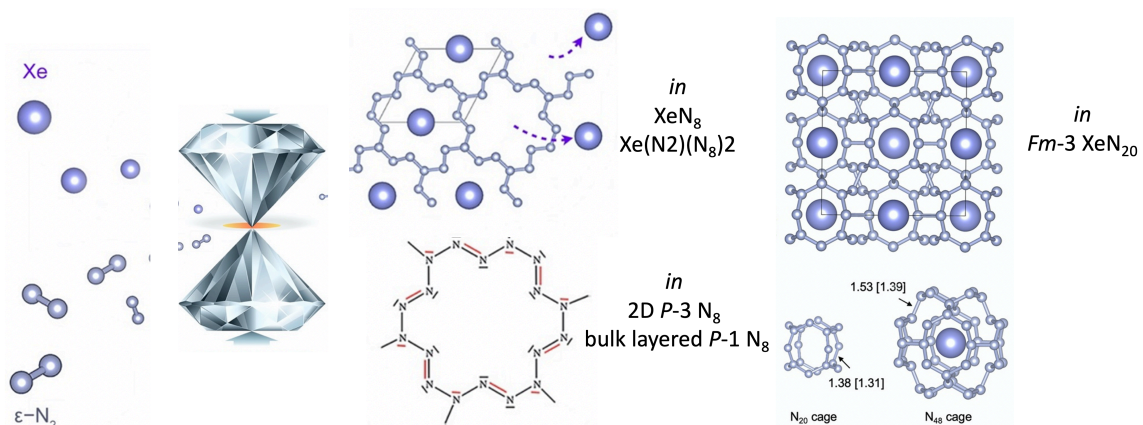


Figure 1. Schéma conceptuel de la synthèse haute pression de composés XeN_x et de l'allotrope N_8 (2D et massique) et du massique XeN_{20} .

Mots-Clefs : Prédiction de matériaux, algorithme évolutionnaire, calculs DFT, haute pression

PC-8) Origine moléculaire de la diffusion de l'eau : les échanges de liaisons hydrogène par sauts

GOMEZ Axel;^A PISKULICH Zeke;^B THOMPSON Ward;^B LAAGE Damien^A

A) PASTEUR, Department of Chemistry, École Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France; B) Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kansas 66045, USA.

Contact : axel.gomez@ens.psl.eu

L'eau tient une place prépondérante sur notre planète. Ainsi, la diffusion de l'eau joue un rôle important dans un grand nombre de processus, de la biochimie à l'ingénierie, en passant par l'imagerie médicale. Néanmoins, le mécanisme moléculaire à l'origine de la diffusion translationnelle de l'eau n'a pas été clairement établi. L'eau liquide a la particularité de former un réseau de liaisons hydrogène et celui-ci doit se réarranger pour qu'une molécule puisse diffuser. À partir de simulations de dynamique moléculaire, nous établissons une relation quantitative entre les échanges de liaison hydrogène par sauts¹¹² et le coefficient de diffusion de l'eau. L'étude des événements de sauts de liaison hydrogène (Figure 1) fournit tous les ingrédients d'une marche aléatoire décrivant la translation tri-dimensionnelle de l'eau. En combinaison avec de précédents travaux sur le mécanisme de réorientation de l'eau¹¹³, nous proposons ainsi une théorie globale de la dynamique des liaisons hydrogène dans l'eau liquide. De plus, le calcul direct de l'énergie d'activation¹¹⁴ des processus impliqués permet de comprendre le lien entre translation et rotation de l'eau. En particulier, cela permet d'expliquer pourquoi la dépendance en température de ces deux phénomènes dynamiques n'est pas obligatoirement identique bien qu'ils partagent la même origine moléculaire : les échanges de liaison hydrogène. Notre travail donne alors les clés de la compréhension du découplage entre rotation et diffusion de l'eau surfondue. Ce modèle de diffusion peut également aider à l'appréhension des phénomènes de transport dans les environnements aqueux complexes, par exemple d'intérêt biologique.

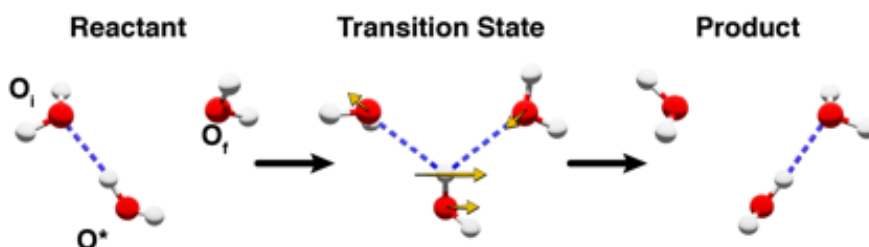


Figure 1. Mécanisme d'échange de liaisons hydrogène par saut et impact sur le déplacement en translation des molécules d'eau impliquées (flèches jaunes)

Mots-Clefs : Eau, liaisons hydrogène, diffusion, dynamique, modélisation.

¹¹² Laage, D., & Hynes, J. T. (2006). *Science*, 311(5762), 832–835.

¹¹³ Laage, D., Stirnemann, G., Sterpone, F., Rey, R., & Hynes, J. T. (2011). *Annual Review of Physical Chemistry* 62, 395–416

¹¹⁴ Piskulich, Z. A., Mesele, O. O., & Thompson, W. H. (2017). *The Journal of Chemical Physics*, 147(13), 134103.

PC-9) BenzAI ou l'utilisation de la programmation par contraintes pour générer et caractériser des benzénoïdes

Adrien Varet,^A Nicolas Prcovic,^A Cyril Terrioux,^A Denis Hagebaum-Reignier,^B and Yannick Carissan^B

A) Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, LIS, Marseille, France ; B) Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, ISM2, Marseille, France

Contact: denis.hagebaum-reignier@univ-amu.fr

La programmation par contrainte (PPC) est une branche très active de l'intelligence artificielle qui permet de résoudre des problèmes combinatoires de grande taille. Elle consiste d'une part à modéliser le problème à résoudre à l'aide de problèmes dits « de satisfaction de contraintes », et d'autre part, à trouver des solutions par l'utilisation active de ces contraintes pour réduire la taille de l'espace des solutions à parcourir. Une contrainte est une relation entre plusieurs variables qui limite l'ensemble des valeurs que peuvent prendre ces variables simultanément. Une fois le problème bien posé (sélection et instanciation des variables), la résolution est « automatique » par l'utilisation d'algorithmes de propagation des contraintes, qui reposent en général sur des concepts issus de la théorie des graphes.

Nous avons appliqué cette approche PPC à deux problématiques concernant les benzénoïdes (hydrocarbures polycycliques aromatiques composés uniquement de cycles benzéniques fusionnés), molécules d'intérêt dans la communauté des chimistes, notamment pour leur aromaticité¹¹⁵ :

- 1) La génération exhaustive de benzénoïdes d'une taille donnée possédant des propriétés de structure donnée (forme, symétrie, irrégularité, présence de motifs définis, trous etc...).
- 2) La caractérisation de l'aromaticité des benzénoïdes à partir de modèles issus de la théorie des graphes et reposant sur l'énumération exhaustive de structures de Kekulé, de ronds de Clar ou de circuits conjugués à $4n+2$ électrons

Je présenterai certains résultats de ce travail, fruit de la collaboration entre algorithmiciens (équipe LIS) et chimistes théoriciens (équipe CTOM) d'Aix-Marseille Université, et qui a conduit à l'écriture du programme BenzAI¹¹⁶ (Fig. 1), véritable outil d'expérimentation théorique sur ces composés benzénoïdes, et potentiellement utile pour différentes communautés de chercheurs en chimie de synthèse, astrochimie, spintronique, nano-matériaux et chimie théorique.



Figure 1 : BenzAI, un outil pour générer et caractériser des benzénoïdes à l'aide de la PPC

Mots-Clefs: Benzénoïdes – Aromaticité – programmation par contraintes – théorie des graphes

¹¹⁵ Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, N. Prcovic, C. Terrioux, and A. Varet, Constraints (2022), in press

¹¹⁶ A. Varet, N. Prcovic, C. Terrioux, D. Hagebaum-Reignier, and Y. Carissan, submitted to JCIM (2022)

PC-10) Advancement of the Homogeneous Background Method for the Computational Simulation of Electrified Interfaces

HAGOPIAN Arthur,^{A,B} BINNINGER Tobias,^{A,B} DOUBLET Marie-Liesse,^{A,B} FILHOL Jean-Sébastien,^{A,B}

A) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France; B) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, Hub de l'Énergie, Amiens, France.

Contact: arthur.hagopian@umontpellier.fr

The ab initio simulation of electrified interfaces in the framework of density functional theory (DFT) is highly relevant for the study of electrochemical energy conversion and storage processes. The homogeneous background method (HBM) has been among the first approaches to account for the excess charge at the electrode/electrolyte interfaces.¹¹⁷ However, the original HBM approach requires an a priori knowledge of the active fraction of excess electrons that contributes to the surface charging of the electrode, based on the definition of a boundary between the electrode and the electrolyte regions. The increasing complexity of the electrochemical processes studied in present-day computational research for batteries and electrocatalysis mostly involves the presence of surface adsorbate species or explicit solvent molecules that blur the electrode/electrolyte boundary and therefore render the application of the original HBM approach difficult.¹¹⁸

In this work,¹¹⁹ we present an advanced version of the HBM approach that overcomes this shortcoming by providing an intrinsic detection of the active fraction of excess electrons. The advanced HBM can readily applied to the DFT-based simulation of complex electrochemical interfaces, and we demonstrate that it yields essentially equal results for the interfacial charging characteristics as alternative methods, in particular the Poisson-Boltzmann model. As a great benefit, the HBM can be used in practically any periodic DFT code without requiring the implementation of a particular model for the ionic charges of the electrochemical double-layer

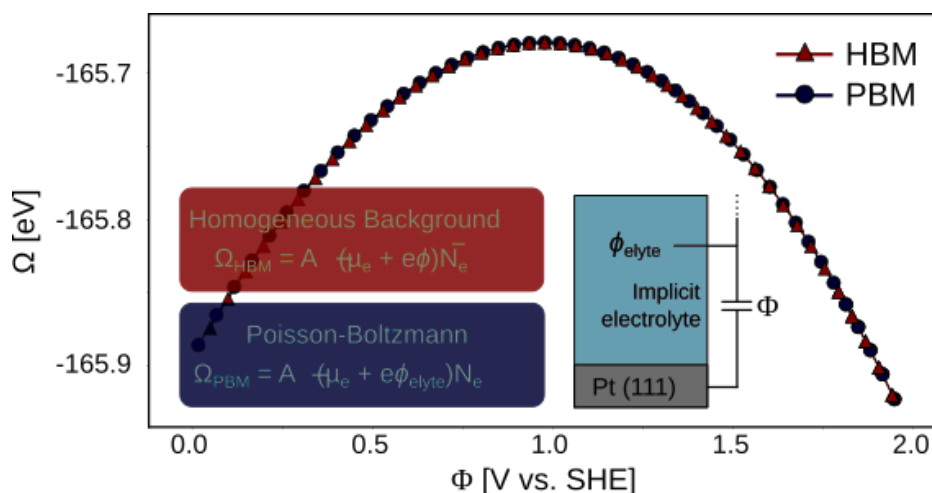


Figure 1: Comparison of the HBM vs. PBM grand potentials as a function of the electrode potential, computed for Pt(111) surface.

Mots-Clefs: Electrochemical Interfaces, Electrified Interfaces, Homogeneous Background Method, Implicit Solvent Model, Density Functional Theory.

¹¹⁷ J.-S. Filhol and M. Neurock, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 402-406.

¹¹⁸ A. Kopac Lautar, A. Hagopian, J.-S. Filhol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 10569-10580.

¹¹⁹ A. Hagopian, M.-L. Doublet, J.-S. Filhol, Tobias Binninger, *J. Chem. Theory Comput.* 18 (2022) 1883-1893.

PC-11) Molecular dynamics of NaCl-water droplets with a polarizable force field

VALLET Valérie,^A REAL Florent,^A HOURIEZ Céline,^B MASELLA Michel^C

A) UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Univ. Lille, CNRS, 2 avenue Jean Perrin, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France ; B) CTP - Centre Thermodynamique des Procédés, Mines Paris - PSL, 35 rue Saint-Honoré, 77300 Fontainebleau, France ; C) Laboratoire Bioénergétique, Métalloprotéines et Stress, Service de Bioénergétique, Biologie Structurale et Mécanismes, Institut Joliot, CEA Saclay, F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France

Contact: celine.houriez@minesparis.psl.eu

Molecular scale phenomena at water/vapor interfaces are at the origin of strong modulation of many chemical reactions as compared to bulk. They are key factors to understand a large variety of important effects from enzyme catalysis to corrosion and they are thus of fundamental importance in atmospheric science. Besides their role in pollution effects, their role in absorbing/scattering solar radiation as well as in cloud condensation and ice formation explain their importance to understand and model climate change. Oceans are the main contributors of water aerosols (termed as Sea Spray Aerosols, SSAs) with radii that typically range from the 0.01 to the 10 μm scale.

We investigated isolated NaCl-water droplets at the microscopic level, which comprise from about 1000 to 10^6 water molecules and whose salt concentrations are 0.2 M (brackish water) and 0.6 M (sea water), by means of molecular dynamics simulations using an ab initio-based polarizable force field. The size of the largest droplets considered is at the submicron particle marine aerosol scale. From our simulations, we investigated ion spatial distributions, ion aggregates (size, composition, lifetime and distribution), droplet surface potentials and the densities of the water vapor surrounding the droplets. Regarding ions, they form a weak electrostatic double layer extending from the droplet boundary to 2 nm within the droplet interior. Free Na^+ and ion aggregates are more repelled from the boundary than free Cl^- . Most of the droplet properties depend on the droplet radius R according to the standard formula $A = A_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right)$, where A_∞ is the bulk magnitude of the quantity A and δ is a length at most at the nm scale. Regarding the water vapor densities, they obey a Kelvin relation corresponding to a surface tension whose Tolman length is negative and at the 1 nm scale. That length is about one order of magnitude larger than for pure water droplets, however it is weak enough to support the reliability of a standard Kelvin term (based on planar interface surface tensions and water densities) and of the related Köhler equation to model submicron salty aerosols.

Mots-Clefs: Molecular dynamics, polarizable force field, droplets, NaCl-water systems

PC-12) Développement d'une méthode ultra-efficace pour calculer l'énergie libre de solvation du CO₂ supercritique.

HOUSSEIN Mohamed;^A BORGIS Daniel;^B BELLONI Luc;^C SEMMEQ Abderrahmane;^A INGROSSO Francesca;^A CAROF Antoine^A

A) *Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques UMR 7019, Université de Lorraine, CNRS, Nancy 54000, France;* B) *PASTEUR, Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, Paris 75005, France;* C) *LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette 91191, France.*

Contact: mohamed.houssein@univ-lorraine.fr

Les technologies qui exploitent les propriétés solvatantes des fluides supercritiques se développent pour permettre des applications dans des domaines très variés : industrie pharmaceutique, procédés (séparation, extraction), nettoyage industriel.¹²⁰ Certains fluides supercritiques répondent aux critères fixés par la chimie verte, pour des solvants respectueux de l'environnement.¹²¹ Le CO₂ supercritique (scCO₂) est le plus couramment utilisé parce qu'il est non-polluant, non-toxique, abondant, non-inflammable et accessible à des conditions thermodynamiques relativement simple à atteindre ($T_c = 304$ K et $P_c = 73$ atm). Néanmoins, malgré l'intérêt autour de ce composé, sa capacité à solvater reste limitée. Afin d'augmenter son pouvoir solvant, plusieurs méthodes sont utilisées comme par exemple l'ajout d'un cosolvant et la modification des paramètres thermodynamiques.

Notre étude se focalise sur l'impact des conditions thermodynamiques sur le pouvoir solvant du scCO₂. Au lieu d'effectuer un grand nombre de simulations en dynamique moléculaire (DM) pour chaque soluté et chaque point du diagramme de phase d'intérêt, nous développons une approche par la théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire classique (cMDFT).¹²² Dans un premier temps, pour affiner la description physique de la cMDFT, nous comparons la structure de solvation pour des solutés modèles à des valeurs données de température et pression à celle obtenue par DM (voir Fig.1). Avec cette approche, l'énergie de solvation est obtenue au bout de quelques minutes.CPU, contrairement aux méthodes de simulations de DM (des centaines d'heures.CPU). Des prédictions de solubilités en fonction de la température et de la pression du milieu supercritique seront donc accessibles dans un futur proche.

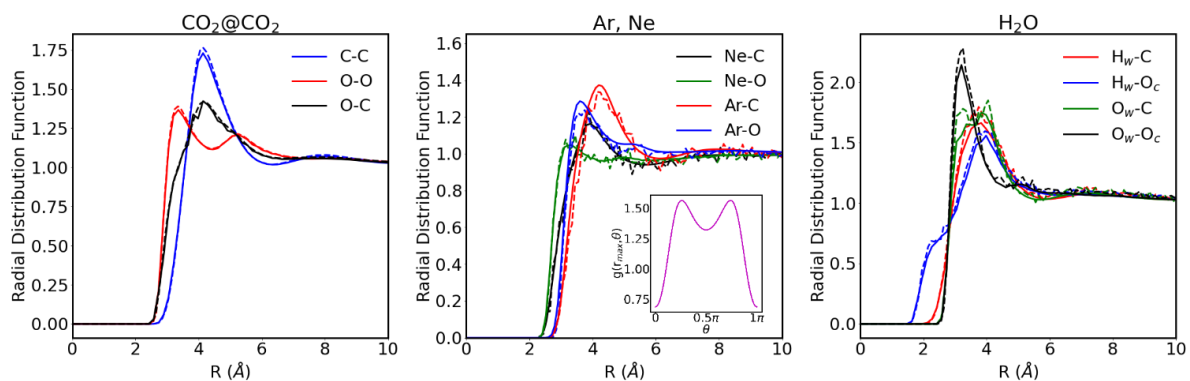


Figure 1. Comparaison de la structure en DM (en pointillé) et cMDFT (en trait plein) pour $T=1.05 T_c$ et $\rho = 0.8 \rho_c$ pour 4 solutés; deux sphériques : Ar et Ne, et deux moléculaires : CO₂ et H₂O.

Mots-Clefs: Fluide supercritique, Solvation, Dynamique moléculaire, Théorie de la fonctionnelle de la densité classique.

¹²⁰ C. A. Eckert, B. L. Knutson et P. G. Debenedetti, *Nature* 383 (1996) 313-18

¹²¹ P. T. Anastas et J. C. Warner, *Green chemistry*, Oxford University Press (2000)

¹²² G. Jeanmairet, N. Levy, M. Levesque et D. Borgis, *J. Chem. Educ* 91 (2014) 2112-2115

PC-13) Nouvelles perspectives pour la prédiction de la réactivité chimique à partir de l'analyse de descripteurs topologiques.

KLEIN Johanna,^A FLEURAT-LESSARD Paul,^B PILMÉ Julien^A

A) Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université, 4 ,place Jussieu, Paris, France ; B) Institut de Chimie Moléculaire, Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, Dijon, France

Contact: johanna.klein@sorbonne-universite.fr

Dans cette contribution, nous présentons une nouvelle méthodologie conçue pour identifier les voies chimiques de réaction les plus favorables.¹²³ En se basant sur une approche de décomposition d'énergie IQA (Interacting Quantum Atoms)¹²⁴, nous montrons que la réactivité entre le donneur et l'accepteur est dirigée par le gain d'énergie d'interaction intermoléculaire définie terme de réponse à la variation du nombre d'électrons du système étudié. Ceci nous a mené à introduire le descripteur E_{dual}. Calculée à partir des interactions coulombiennes entre les domaines de la fonction de localisation électronique modifiée ELFx¹²⁵, nous montrons que la quantité E_{dual} fournit un moyen robuste de prédire les orientations les plus favorables entre deux réactifs. L'algorithme original créé pour obtenir ces résultats avec un faible coût de calcul sera introduit et des exemples d'illustrations présenteront les intérêts d'une telle méthodologie.

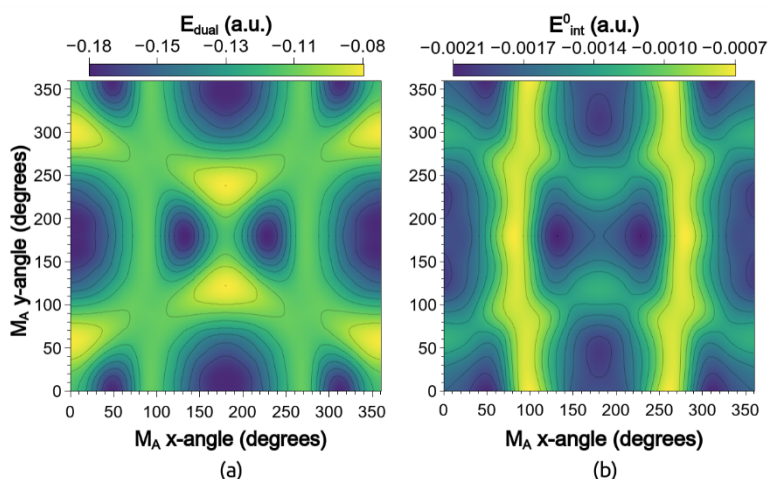


Figure 1. Carte bidimensionnelle représentant les valeurs de E_{dual} (a) comparée à l'énergie d'interaction intermoléculaire E^{0,int} calculée au niveau DFT (b) pour l'espace conformationnel du dimère d'eau à longue portée (5 Å)

Mots-Clefs: DFT conceptuelle, réactivité chimique, Théorie des Orbitales Frontières, Fonction de Localisation Electronique, Topologie en Chimie Quantique

¹²³ Klein J, Fleurat-Lessard P, Pilmé J. New insights in chemical reactivity from quantum chemical topology. *J Comput Chem.* 2021;1–15

¹²⁴ M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 6, 1096–1109

¹²⁵ J. Pilmé. *J. Comput. Chem.* 2017,38,204–210

PC-14) Simulations des monocouches auto-assemblées sur l'Argent utilisant des champs de forces réactifs

LAHOUARI Adam ;^A PIQUEMAL Jean-Philip;^A RICHARDI Johannes^A

A) Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Sorbonne université, CNRS, 4 Pl. Jussieu 75005, Paris, France.

Contact : lahouari.adam@gmail.com

Les nanoparticules d'argent sont beaucoup utilisées dans les industries, avec une production de plus de 500 tonnes par an. Ils présentent de nombreuses propriétés, ce qui les rend utiles dans des domaines tels que la médecine, le textile et l'électronique.¹²⁶ Mais leurs traitements en fin de vie créent un fort impact écologique. C'est pour cela que beaucoup de recherches durant ces années ont été apportées pour permettre un contrôle et une meilleure réutilisation de ces systèmes.

Les monocouches auto-assemblées (MAS) de thiolates sur les surfaces métalliques font l'objet de beaucoup d'études car cela permet d'avoir un contrôle et une modification de certaines propriétés. Les assemblages des thiolates sur une surface d'or ont déjà été bien caractérisés montrant un phénomène de reconstruction important.^{127,128}

Les assemblages sur l'or ne sont pas retrouvés dans le cas de l'argent, qui a pourtant les mêmes propriétés structurales.¹²⁹ Ainsi, la superstructure trouvée dans le cas de l'argent est ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°.

Le but de l'étude théorique ici est de comprendre les différences entre l'or et l'argent et savoir si la structure métallique restructurée dans le cas de l'argent pourrait être envisagée. Les simulations ont été réalisées en utilisant de nouveaux champs de forces du type ReaxFF.¹³⁰ Ces champs de forces réactif permettent la modélisation des cassures de liaison et donc de la restructuration du métal.

Mots-Clefs : Nanoparticules, monocouches auto-assemblées, dynamique moléculaire, champs de force réactif, ReaxFF.

¹²⁶ Md A. Islam, M. V. Jacob and E. Antunes, *J. Environmental Management* (2021) 0301-4797.

¹²⁷ H. Häkkinen, *Nature Chem.* (2012) 4,443-445.

¹²⁸ J. Richardi and M. Fadigas, *J. Chem. Theory Comput.* (2022) 18, 4, 2521–2529.

¹²⁹ D. P. Woodruff, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* (2008) 10, 7211–7221.

¹³⁰ C. Dulong, B. Madebene, S. Monti and J. Richardi, *J. Chem. Theory Comput.* (2020) 16, 7089–7099.

PC-15) Beyond the Standard Statistical Approach of Chemical Reaction Dynamics: The Chaotic Dynamics Model.

Larregaray Pascal et Bonnet Laurent

ISM, UMR5255, CNRS and Univ. Bordeaux, Talence, F-33400, France.

Contact: pascal.larregaray@u-bordeaux.fr , claude-laurent.bonnet@u-bordeaux.fr

We present the chaotic dynamics model (CDM) which we have developed recently to go beyond the standard statistical approach for complex-forming atom-diatom reactions. We highlight that the quenching of interferences is less efficient than intuitively expected, leading to asymmetries in state-to-state differential cross sections and marked oscillations in J-resolved reaction probabilities as a function of collision energy.

Mots-Clefs: Statistical Theories, State resolved DCS, Chaos, Interferences

PC-16) Susceptibilités non linéaires du deuxième ordre, $\chi^{(2)}$, de cristaux organiques et inorganiques de référence par les méthodes des premiers principes en orbitales cristallines: aspects calculatoires et comparaisons à l'expérience

MAIRESSE François;[†] CHAMPAGNE Benoît[†]

[†] Laboratoire de Chimie Théorique, NISM (Namur Institute of Structured Matter), University of Namur, rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgique

Contact: francois.mairesse@unamur.be

Ce travail porte sur l'évaluation par les méthodes en premiers principes de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre, $\chi^{(2)}$, de cristaux organiques et inorganiques de référence. En particulier, nous nous intéressons à la réponse de génération de fréquence somme. Dans cette étude, les calculs recourent aux méthodes employant des orbitales cristallines, utilisant les conditions périodiques cycliques. Par rapport à de nombreux travaux utilisant des ondes planes, ces orbitales cristallines sont construites en utilisant des fonctions de base localisées (des gaussiennes et contractions de gaussiennes centrées sur les atomes). La suite de programmes CRYSTAL17¹³¹ a été employée tout le long des investigations, et poussée jusqu'à ses limites. En effet, ces calculs requièrent des ressources calculatoires importantes, ce qui nous a premièrement menés à étudier l'impact des paramètres calculatoires associés à la convergence des algorithmes itératifs, à la convergence des sommes de réseau, et aux intégrations dans la zone de Brillouin. Nous avons ensuite étudié comment les réponses $\chi^{(2)}$ dépendent de la base d'orbitales atomiques, de sorte à tenter de définir un compromis entre précision du résultat et les ressources calculatoires. La deuxième considération, tout aussi importante et cruciale, réside dans le choix d'un niveau d'approximation, précis et donc suffisant pour reproduire fidèlement les données expérimentales et leurs variations en fonction de la nature du cristal. Ainsi, ces méthodes seront efficaces pour la suite de nos études, orientées vers la conception de nouveaux matériaux aux propriétés optiques non linéaires remarquables. Nous avons utilisé les approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de ses fonctions réponses linéaires et non linéaires. Ces approches nécessitant le choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation, notre étude s'est penchée sur l'impact du contenu de ces fonctionnelles, en particulier, comment l'échange est décrit et dans quelle mesure l'échange Hartree-Fock impacte les réponses $\chi^{(2)}$. Notre étude s'est intéressée aux fonctionnelles hybrides, globales et à séparation de portée, et aux différents paramètres les modulant [% d'échange HF à courte et longue portée, paramètre μ de séparation de portée, décrite par la fonction $\text{erf}(\mu r)$]. Les six systèmes de référence sont : des cristaux organiques (l'urée, le 2-méthyl-4-nitroaniline ou MNA) et des cristaux inorganiques (2 phases du dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 , le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, et le niobate de lithium LiNbO_3). Ces choix reposent sur le fait que la plupart des résultats expérimentaux sont obtenus de manière relative par rapport à ces composés de référence.

Mots-Clefs: réponses non linéaires du deuxième ordre, optique non linéaire, génération de deuxième harmonique, cristaux organiques et inorganiques, théorie de la fonctionnelle de la densité, approche périodique, CRYSTAL17

¹³¹ R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunel, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rérat and S. Casassa, CRYSTAL17 user's manual (Torino, 2017), <http://www.crystal.unito.it.> (dernier accès en avril 2022).

PC-17) Recherche d'une méthodologie pour la simulation des spectroscopies vibrationnelles exaltée par effet de surface de systèmes adsorbés

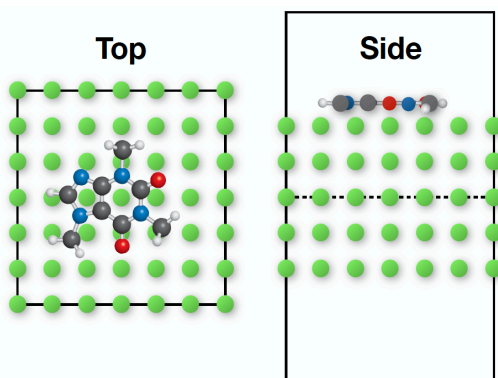
MATATU MBENGO Christ Daniel,^A LIÉGEOIS Vincent,^A

A) LCT, NISM, UNamur, 61 rue de Bruxelles, Namur, Belgique

Contact: christ.matatumbengo@unamur.be

Les spectroscopies vibrationnelles sont des techniques de caractérisation des molécules, des matériaux et des nanostructures aux capacités d'identification uniques. De plus, les spectroscopies vibrationnelles exaltée par effet de surface (SEVS) ont, par rapport aux techniques non-exaltées, une meilleure réponse spectroscopique des molécules notamment dans la détection de la signature d'échantillons de faibles concentrations voire d'une seule molécule. La réponse vibrationnelle d'un système peut être calculée par des méthodes de chimie quantique de premier principe (1erP) alors que le calcul de la réponse plasmonique d'un système nanostructuré, responsable de l'exaltation, repose principalement sur des approches classiques. Afin de traiter le couplage qu'il y a entre le système adsorbé et la surface, il est nécessaire d'avoir une méthode unifiée pour une simulation complète et précise des SEVS. Dans ce contexte, le projet SURFASCOPE (Surface Enhanced Spectroscopy by Second-Principles Calculations) aspire à concevoir et à mettre en œuvre une approche numérique de second principe (2ndP) pour interpréter et guider les SEVS. Ma recherche méthodologique s'inscrit dans le défi actuel pour le traitement des systèmes inhomogènes dans une approche 2ndP. Ce traitement passe par la nécessité d'effectuer des simulations 1stP sur des systèmes suffisamment petits ou sur des systèmes qui bénéficient d'une certaine périodicité pour en déduire des paramètres transposables à des géométries de taille réelle. Ces paramètres seront de sources multiples pour permettre de constituer une base de données exploitable. Une de ces sources de données étant des calculs Gaussian, il est nécessaire d'avoir une méthode viable et reproductible pour traiter les structures similaires à celle de la figure 1 qui est un modèle de système suffisamment petit visé. Ainsi, une approche théorique ONIOM (Our own n-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics) au niveau QM/QM (wB97XD/6-311++G(2d,p):wB97XD/STO-3G) est étudiée. Cette étude vise l'optimisation de géométrie et le calcul des propriétés vibrationnelles en accord avec les résultats de C. G. Tetsassi Feugmo¹ pour valider la méthode et le test de cette dernière sur différents systèmes pour éprouver la reproductibilité de la méthode.

Figure 1. Molécule à proximité d'une surface (slab). Ce système représente le type de « petite structure » ciblée pour les



simulations de 1erP

Mots-Clefs: Second principe, surface, Gaussian, spectroscopie, ONIOM.

- (1) Tetsassi Feugmo, C. G.; Liégeois, V.; Caudano, Y.; Cecchet, F.; Champagne, B The Journal of Chemical Physics 2019, 150 (7), 074703. <https://doi.org/10.1063/1.5080007>.

PC-18) L'influence des méthodes de couplage en « Tully-Surface-Hopping »

MERRITT Isabella;^A JACQUEMIN Denis;^A VACHER Morgane^A

A) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France

Contact: isabella.merritt@univ-nantes.fr; morgane.vacher@univ-nantes.fr

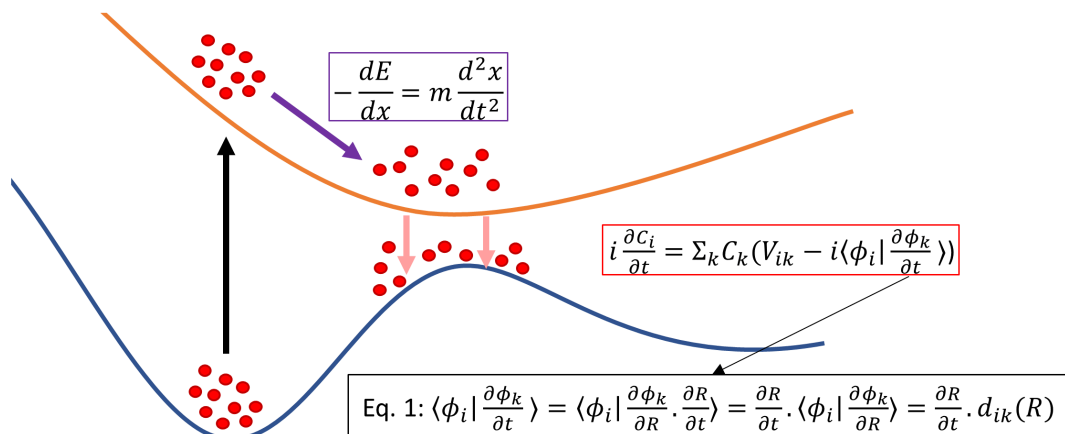


Figure 1. Représentation de la méthode « Tully Surface Hopping »

Depuis sa première description en 1990,¹³² la méthode « Tully-Surface-Hopping » (TSH) est devenue une des méthodes de dynamique non-adiabatique les plus populaires utilisées pour modéliser les processus photochimiques. Cette méthode combine une description classique du mouvement des noyaux à une propagation quantique de la fonction d'onde électronique. L'idée clef de TSH est qu'un ensemble de trajectoires semi-classiques indépendantes peut modéliser la dynamique quantique de la molécule et la répartition du paquet d'ondes moléculaire à travers une région de branchement des surfaces d'énergie potentielle.¹³³

Bien qu'il s'agisse d'une méthode en apparence simple, il en existe plusieurs variantes implantant différemment la méthode en utilisant des approximations différentes. Dans cette communication, nous nous concentrons sur les différentes manières de décrire le transfert de population entre les états électronique, basées sur le couplage non-adiabatique (CAN) entre les états (Eq. 1, Fig. 1) et déterminant les probabilités de saut. Nous avons utilisé la variante TSH de CAN « exacte » comme référence pour évaluer les performances des plusieurs approximations populaire: une méthode de diabatisation locale,¹³⁴ et deux implantations de l'approche Hammes-Schiffer-Tully (HST),¹³⁵ dont la deuxième a été développée au cours de ce travail et est disponible depuis peu dans OpenMOLCAS.

La flexibilité et l'intérêt de TSH ont été démontrées dans la littérature. Cependant, dans ce travail nous montrons, d'une part, qu'il est essentiel de comprendre comment les différentes approximations influencent les résultats de la simulation, et d'autre part, que notre implémentation HST permet de reproduire les résultats obtenus avec l'approche TSH de référence pour coût de calcul moindre.

Mots-Clefs : Trajectory Surface Hopping, Dynamique moléculaire non-adiabatique, couplage non-adiabatiques

¹³² J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061–1071

¹³³ M. Barbatti, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **1** (2011) 620–633

¹³⁴ S. Mai, P. Marquetant and L. González, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8** (2018) e1370

¹³⁵ S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4657-4667

PC-19) Couplage de modèles de chimie quantique et d'algorithmes haute performance pour l'exploration globale du paysage énergétique de systèmes atomiques et moléculaires

MILIA Valentin,^{A,B} TARRAT Nathalie,^C RAPACIOLI Mathias,^B CORTES Juan^A

A) LAAS-CNRS, 7 Av. du Colonel Roche, 31400 Toulouse, France ; B) LCPQ-UPS, 325 Rue Sébastienne Guyot, 31400 Toulouse, France ; C) CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

Contact : valentin.milia@laas.fr

L'étude des propriétés physiques et chimiques de molécules et d'agrégats atomiques, isolés ou environnés, nécessite la description de ces systèmes au niveau atomique. La chimie théorique permet d'obtenir des informations essentielles telles que la réactivité chimique, l'énergie d'ionisation, la spectroscopie... Pour ces systèmes complexes, cela implique d'une part (i) le calcul de l'énergie potentielle, d'autre part (ii) l'exploration globale du paysage d'énergie potentiel résultant, contenant éventuellement de nombreux minima locaux reliés par de nombreux chemins de transition.

Parmi les modèles de chimie théorique, l'approche Density Functional based Tight Binding¹³⁶ permet de traiter certains processus tels que la réactivité ou la physi- et chimisorption grâce à la description quantique explicite du système électronique. Par rapport aux méthodes ab initio, son faible coût de calcul provient de l'utilisation de paramètres dérivés de calculs DFT.

L'exploration du paysage énergétique peut être réalisée par de nombreuses méthodes, les plus courantes étant basées sur des variantes des techniques de simulation de Monte Carlo ou de dynamique moléculaire. Malgré les efforts de recherche dans ces domaines, il semble ne pas y avoir de méthode générale fiable et efficace en termes de calcul pour explorer globalement le paysage énergétique des grands systèmes. Des algorithmes utilisés dans la planification des mouvements de robots ont été adaptés et appliqués en tant que méthodes efficaces pour explorer l'espace conformationnel de systèmes moléculaires¹³⁷. En particulier, il a été démontré que l'algorithme T-RRT (Transition-based Rapidly-exploring Random Trees)^{138,139} permet d'explorer efficacement les paysages énergétiques. Les travaux antérieurs dans ce contexte étaient basés sur des potentiels semi-empiriques, notre objectif est de coupler de manière synergique ces méthodes d'exploration inspirées de la robotique avec un potentiel quantique de type DFTB. Pour un premier cas d'étude, cette nouvelle approche sera appliquée à l'étude de molécules de la famille des Phtalates (Figure 1), qui sont largement utilisées dans divers types d'industries, et qui représentent un risque majeur pour la santé et l'environnement.

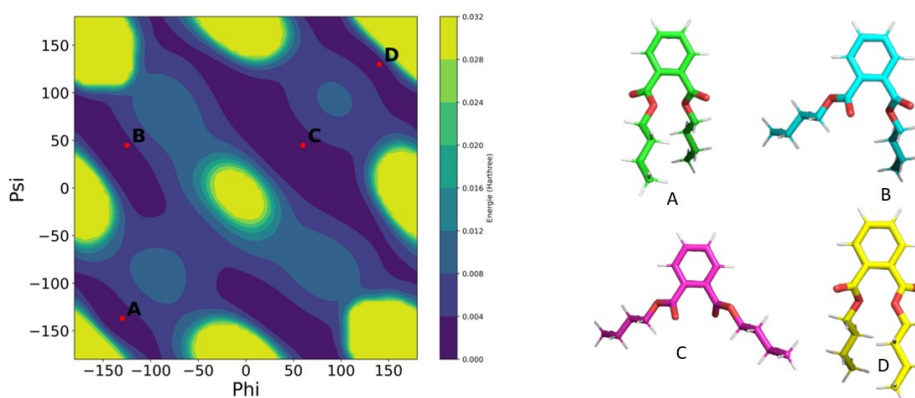


Figure 1. Exploration conformationnelle de la molécule de dibutylphtalate (DBP)

Mots-Clefs: Exploration conformationnelle, Algorithmes inspirés de la robotique, Calculs haute performance

¹³⁶ Fernand Spiegelman et al., *Advances in Physics-X* 5, n° 1 (février 2020): 1710252,

<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1710252>.

¹³⁷ Ibrahim Al Bluwi, Thierry Simeon, et Juan Cortés, *Computer Science Review* 6, n° 4 (juillet 2012): 125.

¹³⁸ Léonard Jaillet et al., *Journal of Computational Chemistry* 32, n° 16 (décembre 2011): 3464-74,

<https://doi.org/10.1002/jcc.21931>.

¹³⁹ Didier Devaurs et al., *IEEE Transactions on NanoBioscience* 14, n° 5 (juillet 2015): 545-52.

PC-20) Développement de champs de force pour les cations actinyles avec le modèle 12-6-4

MORENO MARTINEZ Diego;^A **GUILLAUMONT Dominique**;^A **GUILBAUD Philippe**.^A

A) CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France.

Contact: diego.morenomartinez@cea.fr

Les actinides au degré d'oxydation V et VI jouent un rôle important dans le cycle du combustible nucléaire et la migration de ces radioéléments dans l'environnement. Dès les années 90, des paramètres de champ de force ont été développés pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire avec le cation uranyle(VI) en solution. Depuis, de nombreux modèles ont été développés pour ce cation, avec ou sans prise en compte explicite des effets de polarisation qui sont importants pour modéliser de façon satisfaisante ses propriétés structurales et énergétiques. Très peu de développements ont été faits pour les autres cations actinyles qui sont potentiellement stables en solution : U(V), Np(V), Np(VI), Pu(V) ou Pu(VI). Dans ce travail, un jeu de paramètres a été développé pour les six cations moléculaires actinyles, AnO_2^{n+} ($n=1,2$), allant de l'uranium au plutonium avec un champ de force de type 12-6-4 pour la Dynamique Moléculaire classique. Ce type de potentiel qui prend en compte la polarisation des molécules environnantes par le cation a montré de bonnes performances pour plusieurs familles de cations dans la littérature.^{1,2} La méthode de développement de paramètres proposée par Li & Merz a été étendue aux cations moléculaires actinyles.³ Contrairement aux Champs de Force 12-6 de la littérature,⁴ ces nouveaux modèles reproduisent correctement la solvation d'un point de vue structural et thermodynamique grâce à l'ajout du terme de dipôle induit (C_4). De plus, contrairement aux modèles prenant en compte explicitement la polarisation (dipôles induits), l'ajout de ce terme est très peu coûteux en ressources computationnelles. La transférabilité des modèles a été testée par des simulations de complexes carbonate en solution, qui sont importants pour les études de spéciation dans l'environnement et l'extraction à partir d'eau de mer de l'uranyle. Un accord satisfaisant a été trouvé entre les spectres EXAFS calculés à partir des simulations et les spectres expérimentaux. Ces nouveaux Champs de Force ouvrent de nouvelles possibilités pour l'étude de la chimie des actinyles en solution par dynamique moléculaire : simulations de systèmes de plus grande taille et sur des durées plus longues.

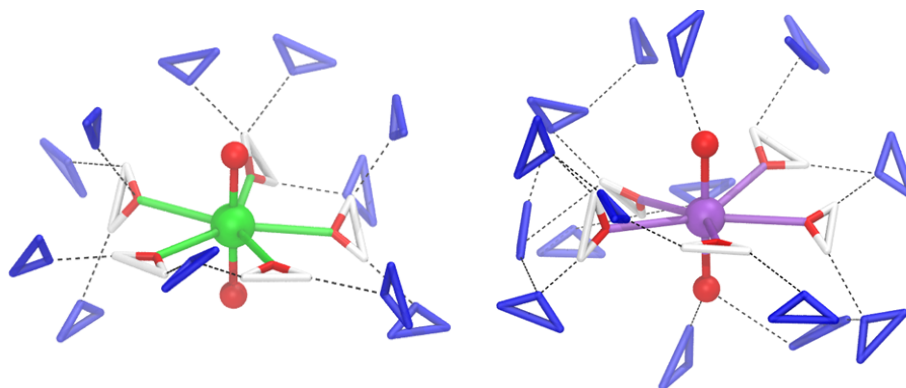


Figure 1. Vues instantanées de simulations de Dynamique Moléculaire de deux cations actinyles hydratées en utilisant les Champs de Force 12-6-4. A gauche : le cation hydraté $U(VI)O_2^{2+}$. A droite : Le cation hydraté $Np(V)O_2^+$. Pour plus de clarté, seules les molécules d'eau en première sphère et quelques molécules de deuxième sphère (en bleu) sont montrées.

Mots-Clefs: Champ de Force, Actinides, Dynamique Moléculaire.

1) Z. Li, L. F. Song, P. Li and K. M. Merz. *J. Chem. Theory Comput.* 2021, 17 (4), 2342–2354.

2) Egli, M. and Lybrand, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141 (10), 4445–4452

3) Z. Li, L. F. Song, P. Li and K. M. Merz. *J. Chem. Theory Comput.* 2020, 16 (7), 4429–4442

4) V. Pomogaev, S. P. Tiwari, N. Rai, G. S. Goff, W. Runde, W. F. Schneider and E. Maginn *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15 (38), 15954

PC-21) Nonlinear optical response of push–pull polyenic dyes: theoretical characterization by a multiscale approach

NAIM Carmelo;^{AB} VANGHELUWE Raphaël;^B CHAMPAGNE Benoît;^C TONNELÉ Claire;^B BLANCHARD-DESCE Mireille;^D MATITO Eduard^{BE} and CASTET Frédéric.^{AD}

A) Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France ; B) Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel Lardizabal Ibilbidea 4, 20018 Donostia, Spain; C) Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale, Chemistry Department, Namur Institute of Structured Matter, University of Namur, Belgium; D) Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR CNRS 5255), University of Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France; E) Ikerbasque Foundation for Science, Plaza Euskadi 5, 48009 Bilbao, Euskadi, Spain.

Contact: carmelonaim94@gmail.com

The second-order nonlinear optical properties of four series of amphiphilic cationic dye involving different push–pull extremities and increasingly large polyenic bridges have been investigated experimentally by electric-field induced second harmonic generation (EFISHG) and theoretically by using a computational approach combining classical molecular dynamics (MD) and quantum chemical calculations based on time-dependent density functional theory (TD-DFT). These systems have an enhanced second-harmonic response and therefore they are prone to be used as probes in biological systems such as lipid membranes¹. Experimental measures are made possible for these cationic chromophores by using a solvent with a low relative permittivity (chloroform), which induces the formation of neutral ion pairs including the positively-charged dye and its iodine counterion².

The computational approach is based on a methodology developed in previous works³: MD simulations are carried out on a reference iodine complex which brings key information on the average relative position of two ions, as well as on the effect of dynamical structural fluctuations on the NLO properties. Then, systematic TD-DFT calculations performed on the whole set of systems provide a rationale to experimental data and allow to establish precise relationships between the structure of the dye and the magnitude of the second- and third-order contributions to the EFISHG intensity. The good agreement between experimental and theoretical results shows that this computational scheme might prove highly useful for a rational design of amphiphilic systems for SHG imaging.

[1] Dalton, L. R.; Sullivan, P. A.; Bale, D. H., *Chem. Rev.* 2010, 110, 25–55

[2] Alain, V.; Blanchard-Desce, M.; Ledoux-Rak, I.; Zyss, J. *Chem. Comm.* 2000, 353

[3] Pielak, K.; Tonnelé, C.; Sanguinet, L.; Cariati, E.; Righetto, S.; Muccioli, L.; Castet, F.; Champagne, B. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 2616026168. Ramos, T. N.; Canuto, S.; Champagne, B. *J. Chem. Inf. Model.* 2020, 60, 4817–4826.

Mots-Clefs: Nonlinear optical properties, DFT, Molecular dynamics, push-pull systems.

PC-22) Relation structure-propriété dans des complexes métalliques. Apport des méthodes ab-initio.

CHAUSSY Léo;^A NAVA Paola^A

A) Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, iSm2, 13397, Marseille, France

Contact: paola.nava@univ-amu.fr

Le contrôle de la réactivité et des propriétés de systèmes catalytiques contenant des métaux de transition nécessite un contrôle de l'environnement du site actif, qui peut être obtenu par l'architecture des ligands. Dans ce contexte, les cages moléculaires offrent des sites de coordination privilégiés pour les métaux de la première ligne de transition, comme le cuivre ou le fer. Ces cages ont une influence majeure sur les propriétés électroniques des complexes métalliques, notamment sur les spectres d'absorption UVvis. Ce type de spectroscopie est largement utilisé pour la caractérisation physicochimique de ces systèmes.¹⁴⁰ Une attribution réfléchie des bandes d'absorption et une quantification des effets du milieu moléculaire est donc souhaitable.

Dans ce cadre nous avons traité des systèmes de cuivre superoxo [LCu(O)₂]⁺, qui sont clé dans des procédés oxydatifs (bio-)chimiques. L'existence de données expérimentales sur de petits complexes de cette famille, nous fournit une base significative de valeurs de comparaison théorie-expérience. D'abord, nous avons mis en place une étude ab-initio, basée sur des approches multi-configurationnelles de type MRCI, RASSCF et DMRG. Cette étude poussée nous permet de revisiter les attributions des bandes d'absorption qui sont aujourd'hui basées seulement sur des études TD-DFT.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets de l'environnement sur la bande de transfert de charge la plus intense qui caractérise ces complexes. La présence de groupements donneurs de liaison hydrogène sur le ligand L a été indiquée comme un facteur qui influence directement les orbitales impliquées dans cette transition. Nous montrons que les changements sur les groupements « L » impactent la première sphère de coordination du métal, avec des changements structuraux significatifs et des répercussions notables sur la position des bandes.

Mots-Clefs: Métaux de transitions, transfert de charge, méthodes multiconfigurationnelles, DMRG, TD-DFT.

¹⁴⁰ G. Qiu, D. Diao, L. Chaussy, S. Michaud-Chevalier, Jalila A. Simaan, P. Nava, A. Martinez, C. Colombari, *Dalton Trans.* (accepted)

PC-23) Emergence of Spinmerism for Molecular Spin-Qubits Generation

ROSEIRO Pablo; PETIT Louis; [YALOUZ Saad](mailto:yalouzsaad@gmail.com); ROBERT Vincent
Laboratoire de Chimie Quantique, 4 Rue Blaise Pascal, Université de Strasbourg

Contact: yalouzsaad@gmail.com

Spin-crossover metal ions and organic radicals can be combined to generate original spin states zoologies. From a model Hamiltonian first restricted to exchange interactions between a commutable spin unit on metal centre M ($S_M = 0$ or 1), and two radicals ligands L_1 and L_2 ($S_{L_1} = S_{L_2} = 1/2$), the spin states of the system can exhibit a mixture of $S_M = 0$ and $S_M = 1$ local spin states. It is shown that this mixing reaches a maximum for $2K_M = K_1 + K_2$, where K_M is the intra-metal direct exchange integrals, K_1 and K_2 being the inter-metal-ligand direct exchange ones. Our conclusions promote spinmerism, an original manifestation of tunable quantum entanglement between the local spin states of a metal centre and radical ligands. Spinmerism motivates the preparation of similar complexes as potential candidates for the development of molecular spin-qubits, units of information for quantum computing.

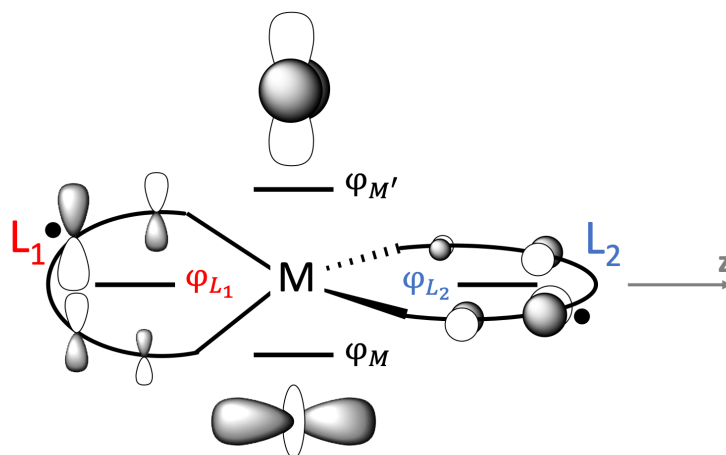


Figure 1. Illustration of the molecular system (metal+ligands) studied to stress the arising of the so-called spinmerism effect.

PC-24) Étude théorique de l'activation du plan basal du MoS₂ pour l'électrolyse de l'eau

ABIDI Nawras;^A BONDUELLE-SKRYPCZAK Audrey;^B STEINMANN Stephan N.^A

A) Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon, 46 allée d'Italie, Lyon, France ; B) IFP Énergies nouvelles, Solaize, France.

Contact: stephan.steinmann@ens-lyon.fr

Dans une société dépendante des énergies fossiles, la production d'hydrogène à partir de l'eau par électro-catalyse (HER) est une voie importante à explorer. Le problème majeur est le remplacement du catalyseur platine, le plus efficace, par un autre, moins cher. Le bisulfure de molybdène (MoS₂) s'est présenté comme un candidat très prometteur. Cependant, la nature de ses sites actifs reste controversée et leur densité est généralement limitée ce qui empêche une utilisation à large échelle. Notre étude théorique focalise sur le MoS₂ en considérant l'influence du solvant (compétition entre activation de l'eau et HER), du potentiel électrochimique ainsi que la désactivation par le dégagement de H₂S sous conditions HER.^{141,142,143} En particulier, nous avons exploré la possibilité de rendre la surface la plus exposée, le plan basal, active via la création des défauts et le dopage tout en considérant la stabilité et l'activité en fonction du potentiel électrochimique. Nous avons criblé plus que 70 sites actifs, constitués par 17 éléments abondants comme dopants substitutionnel du molybdène et cinq autres éléments pour partiellement remplacer le soufre. En se basant sur tous les critères (voir Figure 1), seuls quatre sites actifs s'avèrent réellement prometteurs. En effet, des dimères de Ti, Zr et Hf semblent pouvoir mener à la production de H₂ à une surtension de 0.2 V sur le plan basal. En outre, le phosphore pourrait également améliorer la performance catalytique, s'il est incorporé dans le feuillet, même s'il réagit avec les molécules d'eau pour compléter sa valence. Ces résultats stimulent d'ores et déjà la recherche expérimentale.¹⁴⁴

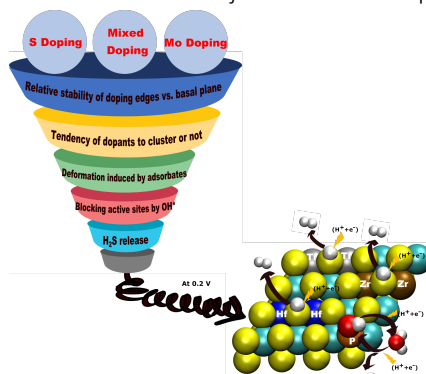


Figure 1. Résumé synthétique du criblage de structures pour une activation du site basal du MoS₂ pour la production d'hydrogène.

Mots-Clefs: DFT grand-canonique, MoS₂, Électrolyse de l'eau.

¹⁴¹ N. Abidi, K. R. G. Lim, Z. W. Seh, S. N. Steinmann, *WIREs Comput. Mol. Science* 11 (2021) e1499.

¹⁴² N. Abidi, A. Bonduelle-Skrzypczak, S. N. Steinmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 31401.

¹⁴³ N. Abidi, A. Bonduelle-Skrzypczak, S. N. Steinmann, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 17058.

¹⁴⁴ Demande de brevet déposé le 18 mars 2022, intitulé «Matériau catalytique à base d'un élément du groupe VIB et d'un élément du groupe IVB pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau».

PC-25) Simulation de la radiolyse en phase organique contenant du Plutonium

TOLU Damien,^{A,B} GUILLAUMONT Dominique,^A DE LA LANDE Aurélien^B

A) CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze, France; B) Institut de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Saclay (UMR 8000), 15 Avenue Jean Perrin, 91405, France.

Contact: damien.tolu@universite-paris-saclay.fr

Le traitement-recyclage du combustible nucléaire est un enjeu majeur dans l'industrie nucléaire. De nos jours, le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction)¹⁴⁵ est le plus couramment utilisé pour extraire l'Uranium et le Plutonium. Il s'agit d'une extraction liquide-liquide dans laquelle est employé le phosphate de tributyle (TBP) pour complexer les actinides U(VI) et Pu(IV). L'émission de particules ionisantes telles que des particules alpha, issues de la désintégration du plutonium, est à l'origine de la radiolyse des molécules extractantes et de solvant, et forme des produits de dégradation. La compréhension de ces phénomènes est nécessaire pour le développement de nouveaux procédés d'extraction plus radio-résistants. Il est possible d'isoler ces produits de dégradation à l'aide de techniques de caractérisation comme la spectrométrie de masse, et d'étudier les mécanismes à l'échelle de la picoseconde grâce à l'irradiation pulsée. Cependant, les interactions entre particules ionisantes et molécules extractantes au temps ultra-court sont encore très mal connues et ne peuvent pas être étudiées expérimentalement.

L'objectif de ce travail est de modéliser la radiolyse en phase organique contenant du plutonium à l'échelle de l'attoseconde, au travers de simulations numériques et avec les outils de la chimie quantique. Ces simulations sont effectuées à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire Dépendante du Temps en Temps Réelle (RT-TD-ADFT)¹⁴⁶, et donnent accès à l'énergie déposée ainsi qu'aux déplacements de charges issues de la dynamique électronique.

Dans le but de mieux comprendre les effets d'une irradiation sur une molécule organique, les simulations de dépôts d'énergies d'une particule alpha de 5 MeV sur une molécule TBP ont été effectuées. Des variations de la quantité d'énergie sont observées suivant la trajectoire du projectile pour atteindre plusieurs dizaines d'électronvolts autour du point d'impact. Ces simulations ont été reproduites avec un complexe $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ pour mieux comprendre l'influence qu'un atome de Plutonium, et ses ligands, ont sur le nuage électronique du TBP.

Mots-Clefs: RT-TD-ADFT, radiolyse, attoseconde, dynamique électronique

¹⁴⁵ Lanham, W. B., & Runion, T. C. (1949). *PUREX process for plutonium and uranium recovery* (No. ORNL-479 (Del.)). Oak Ridge National Lab., Tenn.

¹⁴⁶ X Wu, JM Teuler, F Cailliez, C Clavague'ra, DR Salahub, A de la Lande, J. Chem. Theor. Comput. 2017,13, 3985-4002.

PC-26) Exploring Complex Free Energies Landscapes of Chemical Processes with the String Method: Reactivity in SARS-CoV-2 Main Protease and Loop Motions in PTP1B.

TUÑÓN Iñaki^a, ZINOVJEV, Kirill^a, GUÉNON Paul^b, RAMOS-GUZMÁN Carlos A.^a, RUIZ-PERNÍA J. Javier^a, LAAGE, Damien^b

A) *Departament of Physical Chemistry, Universidad de Valencia, 46100 Burjassot (Spain).*

B) *Départament de Chimie, École Normale Supérieure, 76005 Paris (France)*

Contact: ignacio.tunon@uv.es

Computational studies of chemical processes in condensed environments usually involve the combination of an adequate energetic description with the proper sampling of relevant configurations. In the case of chemical reactions, one may typically need to combine a suitable quantum description, at least for a part of the system, with the adequate selection of a reaction coordinate to drive the sampling of configurations along the reaction path. Conformational changes can be described using classical force fields, but the selection of an adequate reaction coordinate can be even more complex because the process usually involves many more degrees of freedom. Generally speaking the selection of a single reaction coordinate is not straightforward and then several distinguished coordinates need to be explored, leading to the curse of dimensionality. As an alternative, we will discuss the application of the string method for the study of catalytic processes using both hybrid QM/MM and MM methods. This method offers the opportunity to explore the minimum free energy path on a free energy surface or arbitrary dimensionality. We will illustrate the advantages of this strategy showing the results obtained in the characterization of the reaction mechanism for the natural reaction and the covalent inhibition of the main protease of SARS-CoV-2 and also exploring the loop motion in the human Protein Tyrosine Phosphatase PTP1B.

Mots-Clefs: String ; Method, Free Energy, Enzymatic catalysis, Loop Motions

PC-27) Development of a new parameter set for ReaxFF force field to include chloride bonds

WOLF Matthieu,^A BRAULT Pascal,^B BEGUE DIDIER,^C SALVATO VALLVERDU Germain^D

A) C) D) CAPT, IPREM, 2 Av. du Président Pierre Angot, Pau, France.

B) GREM UMR 7344 CNRS, 14 rue d'Issoudun, Orléans, France.

Contact: matthieu.wolf@unvi-pau.fr

In 2001, ReaxFF, a reactive force field, was developed by Adri Van Duin to investigate combustions through molecular dynamics simulations (ReaxFF)¹⁴⁷. They developed this new force field based on the so-called bond order, allowing the connectivity to change along with the simulation and make bonds break or create. It was initially designed to study organic compounds with carbon and hydrogen atoms. However, it rapidly increased its field of application since 2008 after the CHO reactive force field publication by Chenoweth et al.¹⁴⁸. In our case, we want to investigate the degradation of organic compounds, including carbon chlorine bond, which is still not parametrized in ReaxFF. To that end, we build a training set from an ensemble of quantum chemistry calculations. Indeed, we assemble different kinds of quantum data, with geometrical quantum data (bond distances, angles, dihedrals) and energetic ones (bond dissociations, angle and torsion scans, and minor reactions), into this training set. The bond dissociation investigation and some geometrical values were obtained using the CASSCF/NEVPT2 method. Otherwise, the B3LYP/6-31+G* level of theory was used with the GD3BJ empirical dispersion correction. Finally, the force field parameters were optimized using the stochastic algorithm CMA-ES, and the final set of parameters was chosen from an in-depth analysis of the optimization procedure. The new force field implements reactive molecular dynamics simulations of chlorobenzene and more complex derivatives, including PCB (polychlorinated biphenyls).

Mots-Clefs: ReaxFF, CMA-ES, PCBs

¹⁴⁷ Adri C. T. van Duin et al., *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 9396–9409.

² Kimberly Chenoweth, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008) 1040–1053.

PC-28) Toward Density Functional Theory on Quantum Computers

Senjean Bruno,^A **Yalouz Saad**,^B **Saubanère Matthieu**^A

A) ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France; B) Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Contact: bruno.senjean@umontpellier.fr

Quantum computers have shown promises to solve problems that are currently intractable on classical computers. While quantum chemistry has been identified as one of the killer applications of quantum computers in the near term, the focus is on wavefunction theory that provides an exact solution to the quantum problem. However, the focus on these specific cases turns out to be extremely limited in terms of the size of affordable systems (even on quantum computers). Currently, computations on large systems rely mainly on mean-field type approximations, such as the density functional theory, for which no quantum advantage has been envisioned so far. In this poster, we question this a priori by investigating the benefit of quantum computers to scale up not only many-body wavefunction methods, but also mean-field-type methods, and consequently the all range of application of quantum chemistry¹.

[1] B. Senjean, S. Yalouz, M. Saubanère, arxiv:2204.01443

Mots-Clefs: Quantum Computing, Density Functional Theory, Electronic Structure Theory.

Liste des Participants

Nom	Prénom	Ville	Courriel
Abidi	Nawras	Lyon	nawras.abidi@ens-lyon.fr
Adriambelaza	Felana	Bordeaux	noeliarinala-felana.andriambelaza@u-bordeaux.fr
Allemand	Florentin	Besançon	florentin.allemand@edu.univ-fcomte.fr
Aroule	Olivier	Paris 05	olivier.aroule@sorbonne-universite.fr
Aurel	Philippe	Bordeaux	philippe.aurel@u-bordeaux.fr
Barbault	Florent	Paris	florent.barbault@u-paris.fr
Beaujean	Pierre	Namur	pierre.beaujean@unamur.be
Bégué	Didier	Pau	didier.begue@univ-pau.fr
Berraud-Pache	Romain	Paris	romain.berraud-pache@sorbonne-universite.fr
Blase	Xavier	Grenoble	xavier.blase@neel.cnrs.fr
Boggio-Pasqua	Martial	Toulouse	martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr
Bonnet	Laurent	Bordeaux	claude-laurent.bonnet@u-bordeaux.fr
Bonvicini	Andrea	Namur	andrea.bonvicini@unamur.be
Bouquiaux	Charlotte	Namur	charlotte.bouquiaux@unamur.be
Bousquet	Manon	Nantes	manon.bousquet@univ-nantes.fr
Bowles	Jessica	Orsay	jessica.bowles@universite-paris-saclay.fr
Brenner	Valérie	Saclay	valerie.brenner@cea.fr
Cador	Aël	Mont-Saint-Aignan	ael.cador@univ-rouen.fr
Cailliez	Fabien	Orsay	fabien.cailliez@universite-paris-saclay.fr
Carof	Antoine	Nancy	antoine.carof@univ-lorraine.fr
Castet	Frédéric	Bordeaux	frederic.castet@u-bordeaux.fr
Cavignac	Théo	Nantes	theo.cavignac@cnrs-imn.fr
Cemortan	Valeriu	Orsay	valeriu.cemortan@universite-paris-saclay.fr
Certiat	Marie	Toulouse	certiat@insa-toulouse.fr
Champagne	Benoit	Namur	benoit.champagne@unamur.be
Chaussy	Léo	Marseille	leo.chaussy@univ-amu.fr
Chermette	henry	villeurbanne	henry.chermette@univ-lyon1.fr
Chéron	Nicolas	Paris	nicolas.cheron@ens.psl.eu
Clavaguera	Carine	Orsay	carine.clavaguera@universite-paris-saclay.fr
Costuas	Karine	Rennes	karine.costuas@univ-rennes1.fr
Crespos	Cedric	Bordeaux	cedric.crespos@u-bordeaux.fr
Cuny	Jérôme	Toulouse	jerome.cuny@irsamc.ups-tlse.fr
Damour	Yann	Toulouse	yann.damour@irsamc.ups-tlse.fr
David	Gregoire	Rennes	gregoire.david@univ-rennes1.fr
David	Rolf	PARIS	rolf.david@ens.psl.eu
de la Puente	Miguel	Paris	mdelapuate@clipper.ens.psl.eu
Martinez de Thieulloy	Laure	Paris	laure.jourdain@chimieparistech.psl.eu
Del Fré	Samuel	Lille	samuel.del-fre@univ-lille.fr
Dellai	Angela	Bordeaux	angela.dellai@u-bordeaux.fr
Delmas	Vincent	Nantes	vincent.delmas@univ-nantes.fr

Descamps	Axel	Paris	axel.descamps@ens.psl.eu
Desdion	Quentin	Toulouse	qdesdion@irsamc.ups-tlse.fr
Deviers	Jean	Orsay	jean.deviers@universite-paris-saclay.fr
Diez Cabanes	Valentin	Vandoeuvre	valentin.diez-cabanes@univ-lorraine.fr
Doublet	Marie-Liesse	Montpellier	marie-liesse.doublet@umontpellier.fr
Duboué-Dijon	Elise	Paris	duboue-dijon@ibpc.fr
Dumont	Elise	Lyon	elise.dumont@ens-lyon.fr
Dupuy	Lucien	Montpellier	lucien.dupuy@umontpellier.fr
Eng	Julien	Newcastle upon Tyne	julien.eng@newcastle.ac.uk
Fayet	Agathe	Paris	agathefayetloras@gmail.com
Ferté	Anthony	Nantes	anthony.ferte@univ-nantes.fr
Fihey	ARNAUD	Rennes	arnaud.fihey@univ-rennes1.fr
Frappier	Gilles	Poitiers	gilles.frappier@univ-poitiers.fr
Fritsch	Alain	Bordeaux	alain.fritsch@u-bordeaux.fr
Fromager	Emmanuel	Strasbourg	fromagere@unistra.fr
Galiana	Joachim	Montpellier	joachim.galiana@umontpellier.fr
Gamboia	stefani	Marseille	stefani.GAMBOIA-RAMIREZ@etu.univ-amu.fr
Garcia Vazquez	Ricardo Manuel	Bordeaux	ricardo-manuel.garcia-vazquez@u-bordeaux.fr
Geoffroy	Antoine	Paris	antoine.geoffroy_neveux@sorbonne-universite.fr
Gerard	Hélène	PARIS	helene.gerard@upmc.fr
Ghesquiere	Pierre	Clermont-Ferrand	pierre.ghesquiere@michelin.com
Gindensperger	Etienne	Strasbourg	egindensperger@unistra.fr
Godard Palluet	Amélie	Rennes	amelie.godard@univ-rennes1.fr
Gomez	Axel	Paris	axel.gomez@ens.psl.eu
Guégan	Frédéric	Poitiers	frederic.guegan@univ-poitiers.fr
Guillon	Gregoire	Dijon	gregoire.guillon@u-bourgogne.fr
Hagebaum-reignier	Denis	Marseille	denis.hagebaum-reignier@univ-amu.fr
Hagopian	Arthur	Montpellier	arthur.hagopian@umontpellier.fr
Halberstadt	Nadine	Toulouse	Nadine.Halberstadt@irsamc.ups-tlse.fr
Hochlaf	Majdi	Champs sur Marne	majdi.hochlaf@univ-eiffel.fr
Hodée	Maxime	Rennes	maxime.hodee@univ-rennes1.fr
Hoffmann	Guillaume	Paris	guillaume.hoffmann@sorbonne-universite.fr
Houriez	Céline	Paris	celine.houriez@minesparis.psl.eu
Houssein Mohamed	Mohamed	Vandoeuvres-les-Nancy	mohamed.houssein@univ-lorraine.fr
Hoyau	Sophie	Toulouse	sophie.hoyau@irsamc.ups-tlse.fr
Hsu	Tzu-Yao	Paris	tzu-yao.hsu@sorbonne-universite.fr
Ibele	Lea-Maria	Orsay	lea-maria.ibeles@universite-paris-saclay.fr
Ingresso	Francesca	Nancy	francesca.ingrosso@univ-lorraine.fr
Jacquemin	Denis	Nantes	Denis.Jacquemin@univ-nantes.fr
Jolibois	Franck	Toulouse	franck.jolibois@univ-tlse3.fr
Joubert	Laurent	Rouen	laurent.joubert@univ-rouen.fr
Juillé	Marie	Paris	marie.juille@ens.psl.eu

Kaka	Komlanvi Sèvi	Namur	komlanvi-sevi.kaka@unamur.be
Kebabsa	Abir	Paris	abir.kebabsa@etu.u-paris.fr
Klein	Johana	Paris	johanna.klein@sorbonne-universite.fr
Kossoski	Fábris	Toulouse	fkossoski@irsamc.ups-tlse.fr
Laage	Damien	Paris	damien.laage@ens.fr
Labet	Vanessa	Paris	vanessa.labet@sorbonne-universite.fr
Lacaze-Dufaure	Corinne	Toulouse	corinne.dufaure@ensiacet.fr
Lahouari	Adam	Paris	lahouari.adam@gmail.com
larregaray	pascal	Talence	pascal.larregaray@u-bordeaux.fr
Lasorne	Benjamin	Montpellier	benjamin.lasorne@umontpellier.fr
Laurent	Adèle	Nantes	Adele.Laurent@univ-nantes.fr
Lauvergnat	David	Orsay	david.lauvergnat@universite-paris-saclay.fr
Le Bras	Laura	Besançon	laura.le_bras@univ-fcomte.fr
Le Guennic	Boris	Rennes	boris.leguennic@univ-rennes1.fr
Leboucher	Héloïse	Toulouse	heloise.leboucher@irsamc.ups-tlse.fr
Lecroart	Loïc	Göttingen	loic.lecroart@mpinat.mpg.de
Lemarchand	Claire	Arpajon	claire.lemarchand@cea.fr
Leyssale	Jean-Marc	Bordeaux	jean-marc.leyssale@u-bordeaux.fr
Liégeois	Vincent	Namur	vincent.liegeois@unamur.be
Lognon	Elise	Toulouse	elise.lognon@irsamc.ups-tlse.fr
Longuet	Mélissa	Poitiers	melissa.longuet@univ-poitiers.fr
Loos	Pierre-Francois	Toulouse	loos@irsamc.ups-tlse.fr
Madebene	Bruno	Paris	bruno.madebene@upmc.fr
Mairesse	François	Namur	francois.mairesse@unamur.be
Mangel	Océane	Grenoble	oceane.mangel@univ-grenoble-alpes.fr
Maraldi	Marilu	Bologne	marilugrace.maraldi@studio.unibo.it
Marechal	Maxime	Montpellier	maxime.marechal@umontpellier.fr
Marry	Virginie	Paris	virginie.marry@sorbonne-universite.fr
Maskri	Rosa	Marne la Vallée	rosa.maskri@univ-eiffel.fr
Matatu Mbengo	Christ Daniel	Namur	christ.matatumbengo@unamur.be
Maurel	François	Paris	maurel@u-paris.fr
Méreau	Raphaël	Bordeaux	raphael.mereau@u-bordeaux.fr
Merritt	Isabella	Nantes	isabella.merritt@univ-nantes.fr
Milia	Valentin	Toulouse	vmilia@laas.fr
Miradji	Faoulat	Arpajon	faoulat.miradji@cea.fr
Mohaman	Hamissou	Nantes	hamissou.mohaman@univ-nantes.fr
Monari	Antonio	Paris	antonio.monari@u-paris.fr
Moncomble	Aurélien	Lille	aurelien.moncomble@univ-lille.fr
Monino	Enzo	Toulouse	enzo.monino@irsamc.ups-tlse.fr
Monnerville	Maurice	Villeneuve ascq	maurice.monnerville@univ-lille.fr
Moreno Martinez	Diego	Chusclan	diegomoreno1608@gmail.com
Morisset	Sabine	Orsay	sabine.morisset@u-psud.fr
Moulandou-Koumba	Richail Dubien	Poitiers	richail.dubien.moulandou.koumba@univ-poitiers.fr
Naim	Carmelo	Bordeaux	carmelo.naim@u-bordeaux.fr

Nava	Paola	Marseille	paola.nava@univ-amu.fr
Navizet	Isabelle	Noisy-Champs	isabelle.navizet@univ-eiffel.fr
Novoa Aguirre	Trinidad	Paris	trinidad.novoa_aguirre@sorbonne-universite.fr
Obliger	Amaël	Talence	amael.obliger@u-bordeaux.fr
Olivier	Yoann	Namur	yoann.olivier@unamur.be
Omar	Karwan	Orsay	karwan.omar@universite-paris-saclay.fr
Omar	Norhan	Besançon	norhan.omar@univ-fcomte.fr
Orio	maylis	Marseille	maylis.orio@univ-amu.fr
Owona	Josianne	Bordeaux	josianne.owona@gmail.com
Panzou	Roland	Champs-sur-Marne	roland.panzou@univ-eiffel.fr
Pedroza Montero	Jesus Nain	Montpellier	jesus-nain.pedroza-montero@umontpellier.fr
Perreau	Noah	Is-sur-Tille	noah.perreau@univ-fcomte.fr
Perrier	AURELIE	Paris	aurelie.perrier@chimieparistech.psl.eu
Pétuya	Rémi	Barcelona	remi.petuya@nextmol.com
Piquemal	Jean-Philip	Paris	jean-philip.piquemal@sorbonne-universite.fr
Pitie	Sylvain	Paris 13	sylvain.pitie@u-paris.fr
Poidevin	Corentin	Rennes	corentin.poidevin@univ-rennes1.fr
Potier	Kevin	Talence	kevin.potier@u-bordeaux.fr
Postils	Ribo	Bordeaux	vpostils@gmail.com
Quintero	Raul	Toulouse	raulmon88@gmail.com
Ramseyer	christophe	Besançon	christophe.ramseyer@univ-fcomte.fr
Rayez	Marie-Thérèse	Bordeaux	marie-therese.rayez@u-bordeaux.fr
Rayez	Jean-Claude	Bordeaux	jean-claude.rayez@u-bordeaux.fr
Rebolini	Elisa	Grenoble	rebolini@ill.fr
Reinhardt	Peter	Paris	Peter.Reinhardt@sorbonne-universite.fr
Rivero	Alejandro	Lille	alejandro.rivero@univ-lille.fr
Santamaria			
Robert	Clara	Montpellier	clara.robert@umontpellier.fr
Roncero	Octavio	Madrid	octavio.roncero@csic.es
Sacquin-Mora	Sophie	Paris	sacquin@ibpc.fr
Sayed	Adlane	Lens	adlane.sayed@univ-artois.fr
Senjean	Bruno	Montpellier	bruno.senje@umontpellier.fr
Seydou	Mahamadou	Paris 13	mahamadou.seydou@u-paris.fr
Soetens	Jean-Christophe	Bordeaux	jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr
Soldera	Armand	Sherbrooke	armand.soldera@usherbrooke.ca
Steinmann	Stephan	Lyon	stephan.steinmann@ens-lyon.fr
Stoecklin	Thierry	Bordeaux	thierry.stoecklin@u-bordeaux.fr
Talbi	Dahbia	montpellier	dahbia.talbi@umontpellier.fr
Tetenoire	Auguste	Donostia	auguste.tetenoire@dipc.org
Thiam	Guillaume	Villeurbanne	guillaume.thiam@univ-lyon1.fr
Tognetti	Vincent	Mont-St-Aignan	vincent.tognetti@univ-rouen.fr
Tolu	Damien	CHUSCLAN	damien.tolu@cea.fr
Truflandier	Lionel	Bordeaux	lionel.truflandier@u-bordeaux.fr

Tuñón	Iñaki	Burjasot	ignacio.tunon@uv.es
Utrera Molero	Raquel	Rennes	raquel.utrera-melero@univ-rennes1.fr
Vacher	Morgane	Nantes	morgane.vacher@univ-nantes.fr
Viel	Alexandra	Rennes	alexandra.viel@univ-rennes1.fr
Wolf	Matthieu	Pau	mwolf001@univ-pau.fr
Wu	Xiaojing	London	xiaojing.wu@ucl.ac.uk
Yalouz	Saad	Strasbourg	syalouz@unistra.fr
Yssartier	Thibault	Nantes	thibault.yssartier@univ-nantes.fr