
La méthode equation of motion coupled cluster relativiste à 4 composantes pour la détermination d'énergies et propriétés de premier ordre pour les états excités et ionisés : mise en œuvre et premières applications

Andre Severo Pereira Gomes*¹

¹Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) – Université de Lille, Sciences et Technologies, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8523 – Bat. P5 - Université de Lille1 - 59655 Villeneuve d'Ascq - France, France

Résumé

La détermination théorique de la structure électronique de molécules contenant des éléments lourds peut être un outil remarquable pour aider l'interprétation de spectres expérimentaux, une fois que ceux-ci peuvent être très complexes en raison du grand nombre d'états électroniques excités proches en énergie. Dans ce contexte, les méthodes basées sur l'ansatz coupled cluster et utilisant des Hamiltoniens relativistes sont particulièrement intéressantes, compte tenu de leur efficacité dans le traitement concomitant des effets de corrélation électronique [1] et du couplage spin-orbite [2].

Si nous pouvons utiliser des approches multiréférence comme la méthode Fock-space coupled cluster (FSCC) [3] pour modéliser les états fondamentaux et excités des espèces contenant des éléments lourds, ceux-ci présentent souvent des difficultés de convergence ou demandent la définition d'espaces modèles très larges, rendant les calculs assez coûteux. Une alternative aux méthodes multiréférence, qui promet d'être plus facile à utiliser pour certains types de calcul, est la méthode equation of motion coupled cluster (EOM-CC), notamment dans ses variantes pour traiter les états électroniques excités (EOM-EE), et ceux issus de l'attachement (EOM-EA) ou détachement (EOM-IP) d'un électron.

Ainsi, dans cette contribution nous décrivons la mise en œuvre de EOM-EE, EOM-EA et EOM-IP utilisant Hamiltoniens relativistes à 4 composantes et leur première application à des molécules halogénées d'intérêt atmosphérique [4], ainsi que des résultats préliminaires pour le calcul de moments de transition et moments dipolaires pour les états excités [5]. Notre implémentation est basée sur une généralisation de l'algèbre de contraction de tenseurs mis en œuvre pour le calcul de propriétés de premier ordre de l'état fondamental [6], et nous permet d'exploiter la symétrie des systèmes moléculaires.

1. T Fleig, *Chem. Phys*, **2**, 395 (2012)
2. T Saue, *ChemPhysChem* **12**, 3077 (2011)

*Intervenant

3. voir e.g. I Infante, ASP Gomes, L Visscher, *J. Chem. Phys.* **125**, 074301 (2006); ASP Gomes et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9238 (2014)
4. A Shee, T Saue, L Visscher, ASP Gomes, in preparation (2017)
5. A Shee, T Saue, L Visscher, ASP Gomes, in preparation (2017)
6. A Shee, L Visscher, T Saue, *J. Chem. Phys.* **145**, 184107 (2016)

Simulation de la dissolution sous irradiation de nanoparticules d'or et de la diffusion protonique dans une double pérovskite

Marc Hayoun^{*1}, Thi Hai Yen Vu¹, Giancarlo Rizza¹, Fabien Briec², Guilhem Dezanneau², and Hichem Dammak²

¹Laboratoire des Solides Irradiés (LSI - UMR 7642) – Polytechnique - X, CNRS : UMR7642, CEA, Université Paris-Saclay – LSI - UMR 7642, 28 route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex, France

²Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des solides (SPMS) – CentraleSupélec, CNRS : UMR8580, Université Paris-Saclay – Grande voie des vignes - 92295 chatenay-malabry Cedex - France, France

Résumé

Je présenterai deux études distinctes réalisées à l'aide de méthodes de simulation à l'échelle atomique. La première concerne la dissolution sous irradiation à température ambiante de nanoparticules (NP) d'or immergées dans une matrice hôte tandis que la seconde se rapporte à la diffusion protonique à haute température dans la double pérovskite GdBaCo₂O_{5.5}.

1) Nous avons développé un code de type Monte Carlo cinétique (KMC) adapté à la modélisation et à la simulation de l'irradiation aux ions lourds de NPs d'or présentes dans une matrice de silice amorphe. Les chocs balistiques introduisent du désordre tandis que la diffusion atomique et les forces de cohésion (modèle d'Ising) favorisent la nucléation et la croissance d'un précipité unique. Un paramètre empirique permet de contrôler le rapport des fréquences de ces deux phénomènes. L'évolution simulée sous irradiation, à différentes températures, du système initialement constitué d'une nanoparticule est en accord qualitatif avec l'expérience [1]. À basse température (< 900 K), la taille moyenne décroît - c'est la dissolution - tandis qu'à haute température (> 900 K) la taille moyenne augmente. Sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV (régime nucléaire) à température ambiante, deux régimes de dissolution ont été identifiés expérimentalement : une évolution linéaire du diamètre de la NP en fonction de la fluence pour les grandes tailles (49-94 nm) et une loi exponentielle décroissante pour les petites tailles (4-25 nm). Le calcul par simulation de KMC de grandeurs inaccessibles expérimentalement a permis de mettre en évidence et d'expliquer un effet de taille sur la loi de dissolution [2]. Cela a également révélé qu'un modèle balistique unidirectionnel pouvait rendre compte de la loi de dissolution dans les nanocomposites métal-verre en raison d'une faible concentration de soluté dans la matrice. On comprend alors pourquoi le modèle unidirectionnel de Frost-Russel, modifié en considérant un taux balistique variable, donne des résultats satisfaisants.

2) Le composé GdBaCo₂O_{5+x} est un matériau cathodique très efficace dans les piles à combustible. Nous avons étudié la diffusion du proton dans GdBaCo₂O_{5.5} en simulation par dynamique moléculaire (DM) en modélisant la liaison chimique OH par un champ de

*Intervenant

force réactif [3]. Nous avons ainsi montré que la diffusion du proton opère à 2 dimensions comme pour l'oxygène et que le coefficient de diffusion du proton est supérieur d'un ordre de grandeur à celui de l'oxygène. On observe deux mécanismes de diffusion distincts. Le mécanisme prédominant est l'habituel transfert de proton entre deux atomes d'oxygène premiers voisins combiné à la rotation de H autour de l'atome d'oxygène premier voisin. Le second mécanisme est la migration du groupe OH dans lequel les atomes d'oxygène et d'hydrogène se déplacent simultanément. Ces deux mécanismes ont des énergies d'activation voisines d'environ 0.6 eV. Nous avons également mis en évidence une importante corrélation spatiale des sauts atomiques du proton, puisque le facteur de corrélation effectif est inférieur à l'unité dans l'intervalle de températures 1300-1700 K. Cette corrélation semble reliée à la présence de lacunes d'oxygène et à la migration simultanée des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Les résultats permettent de prédire une conductivité protonique élevée dans les composés cobaltite pérovskites doubles, ce qui contribuerait efficacement à la réaction cathodique des piles à combustible à conduction protonique.

T. H. Y. Vu, Y. Ramjauny, M. Hayoun, G. Rizza, S. Perruchas, *J. Appl. Phys.* **117**, 174305 (2015).

T. H. Y. Vu, Y. Ramjauny, G. Rizza, M. Hayoun, *J. Appl. Phys.* **119**, 034302 (2016).

P. Raiteri, J. D. Gale, G. Bussi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 334213 (2011).

Electronic and Optical Properties of anatase/TiO₂-II/ brookite three-phase junction photocatalyst.

Djohra Bedghiou^{*1,2,3}, Farouk Hamza Reguig², Acharif Boumaza¹, and Eric Perpète³

¹Université Abbés Laghrour, Khenchela – Algérie

²Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella. – Algérie

³Laboratoire de Chimie Physique des Biomolécules, Université de Namur. – Belgique

Résumé

Searching for new materials that can efficiently harvest sunlight for energy conversion and chemical synthesis has been a great challenge in chemistry. [1] Hence, new insight into junction-based designs for efficient charge separation is vitally important for current solar energy conversion research. [2] The studies showed that bicrystalline anatase–brookite was generally more enhanced CO₂ photoreduction to fuels than single-phase anatase, brookite, and P25, whence the bicrystalline mixture with a composition of 75% anatase and 25% brookite showed the highest photocatalytic activity. [3] According to Sheng-Cai Zhu and coworkers, the solid phase transition of anatase to rutile can proceed progressively into the anatase bulk, leading to the formation of TiO₂-II phase or brookite phase on the surface. In this work, electronic and optical properties of anatase/TiO₂-II/ brookite heterophase junction are investigated using DFT (Density Functional Theory) based to HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) hybrid functional. The obtained band gaps are in good agreement with experimental results in spite of an overestimation due to the well-known limitation of DFT. Keywords:

Anatase/TiO₂-II/ brookite, photoactivity, DFT, band gap.

References:

W. Zhao, S. Zhu, Y. Li, and Z. Liu, Chem. Sci., 2015, 6, 3483.

A. Li, Z. Wang, H. Yin, S. Wang, P. Yan, B. Huang, X. Wang, R. Li, X. Zong, H. Han, and C. Li, Chem. Sci., 2016, 7, 6076-6082.

H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, and Y. Li, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 8209-8216.

*Intervenant

Investigating the role of protein mechanical stability in adaptation to high temperatures

Olivier Languin-Cattoën*¹

¹Laboratoire de Biochimie Théorique (LBT) – CNRS : UPR9080 – Laboratoire de Biochimie Théorique
- UPR 9080 Institut de Biologie Physico-Chimique 13, rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris, France

Résumé

NB: Je suis étudiant en deuxième année de master, en stage au laboratoire de biochimie théorique (LBT) et souhaiterais présenter les récents travaux de notre groupe. J'ai conscience de ne pas être prioritaire par rapport aux doctorants et post-docs pour effectuer une présentation ; néanmoins, dans l'éventualité où le programme le permettrait, je vous transmets le résumé ci-après. Much effort has been devoted to understanding protein stability towards various external perturbations. Besides thermal and chemical denaturation, an increasing attention has recently been directed to protein response to mechanical stresses, such as a directional pulling force as in single-molecule force spectroscopy experiments, or shearing forces induced by a non-uniform fluid flow. Not only mechanical rigidity is relevant in numerous biophysical processes, such as muscle contraction or cellular adhesion, but it has also been proposed as an explanation for the higher thermal resistance of proteins from thermophilic organisms. However, this hypothetical correlation between thermal stability and resistance to diverse mechanical stresses remains undemonstrated. Firstly, using an extensive atomistic computational approach including steered molecular dynamics and Hamiltonian replica-exchange simulations (REST2) on a pair of homologous cold-shock proteins of different thermophilicity, we show that thermal and mechanical stabilities are not necessarily related, and propose a molecular explanation for the associated mechanisms. We extended our investigation by using a simplified, yet effective coarse-grain model coupled to hydrodynamics, to compare different sources of mechanical perturbation, like directional pulling force and fluid shear flow.

*Intervenant

Etude théorique de la réactivité du chlore radicalaire avec les particules d'acides gras

Cesaire Rostand Fotsing Kwetche*¹, Stéphane Briquez, Céline Toubin, and Denis Duflo

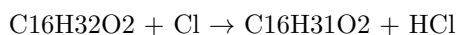
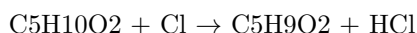
¹Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) – CNRS : UMR8523, Université Lille I - Sciences et technologies – Bat. P5 - Université de Lille1 - 59655 Villeneuve d'Ascq - France, France

Résumé

Les atomes de chlore jouent un important rôle dans la réduction des molécules hydrocarbonées, et en particulier à la surface des aérosols de la couche limite marine [1]. Il ressort des expériences réalisées par Mendez et al. [2] sur la réactivité des particules de sel avec l'acide palmitique (C₁₆H₃₂O₂) que l'abstraction de l'hydrogène par le chlore est la première étape du processus. A cause de la taille de l'acide palmitique, nous avons choisi l'acide valérique (C₅H₁₀O₂) comme model pour calibrer les méthodes de calcul quantiques et hybrides QM/MM.

- **Mécanique quantique (QM) :**

Les réactions suivantes ont été étudiées :



La recherche des extremums (minimums et états de transition), les calculs de la ZPE et de profils énergétiques en des coordonnées internes de réaction (IRC) ont été effectué au niveau DFT avec la base 6-311++G** sous le code Gaussian 09. Les énergies relatives ont été corrigées par des méthodes CBS/DF-LUCCSD(T) avec le code MOLPRO.

- **Mécanique moléculaire (MM) :**

Nous avons construit des agrégats d'acides valérique et d'acides palmitique par dynamique moléculaire en utilisant le code GROMACS et le champ de force AMBER.

- **Méthode hybride (QM/MM) :**

Pour modéliser l'abstraction de l'hydrogène au sein de l'agrégat en prenant en compte l'effet de l'environnement, nous avons utilisé l'approche ONIOM implémenté dans Gaussian 09. Ainsi, notre système a été divisé en deux parties dont une traité QM et l'autre traité MM.

Références

*Intervenant

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 7760 (2009)
- [2] M. Mendez et al., *Atmos Chem. Phys.* **13** 11661 (2013)

On the role of water in enzyme catalysis

Nicolas Chéron^{*†}, Eva Pluharova, Aoife Fogarty, Elise Duboué-Dijon¹, Kristen Marino, Dominik Domin, Kakali Sen, and Damien Laage

¹Processus d'Activation Sélective par Transfert d'Energie Uni-électronique ou Radiatif (PASTEUR) – Ecole Normale Supérieure de Paris - ENS Paris, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, CNRS : UMR8640 – 24 Rue Lhomond 75231 PARIS CEDEX 05, France

Résumé

Water is the natural environment of all enzymes. However, as long as enzymes are studied in aqueous media, it can be difficult to fully capture the role of water during the catalytic event. One option is thus to study the enzyme in another environment. Surprisingly, it has been observed in the 1980s that some enzymes can keep their structure and activity in organic solvents. This is advantageous for their use in technological applications, allowing a better solvation of the reactants/ligands than in water and fewer side reactions (such as hydrolysis). However, in these environments the reaction rates are substantially slower, often by 4-5 orders of magnitude. To overcome this barrier, trial/error approaches have been used experimentally by adding water, ions, sugars or water-mimics to the organic solvent. It has been observed that when small amounts of water are added to the organic solvent, the reaction can be faster. Several hypotheses have been suggested to explain these observations, such as a change of polarity in the active site or a loss of the enzyme conformational flexibility in absence of water (water being seen as a "molecular lubricant"). We examined these hypotheses and found that they can't explain the experimental results. Our results show that both the rate-determining step free energy barrier and the friction on the transition-state reaction coordinate are independent of the amount of water present in the system. Instead, our study reveals that at low hydration level a "non-productive" substrate conformation becomes more stable than the Michaelis-Menten complex where the system is ready to react. In contrast, this substrate conformation is unstable at high hydration level. This new result provides a molecular picture explaining the measured decrease in activity of enzymes in organic solvents and stresses the key role played by water to stabilize the reactive ligand conformation.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: nicolas.cheron@ens.fr

Theoretical study on the keto-enol tautomerization in the bioluminescence of fireflies

Romain Berraud-Pache*¹ and Isabelle Navizet*¹

¹Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8208 – Université Paris-Est, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France

Résumé

The bioluminescence process corresponds to the emission of visible light through a chemical reaction in living things. Those species can be found all around the globe from mushrooms and worms on land to jellyfish in the ocean.

In fireflies, this process involves two molecules, a protein called luciferase and a substrate called luciferin. During the bioluminescent mechanism, the luciferin reacts to give an emitter, named oxyluciferin or OxyLH2 that emits in the yellow-green area of the visible spectra. However researchers are still arguing on one question: What is the chemical form of the emitter of the bioluminescence?

Indeed, two different tautomers are nowadays in competition, the phenolate-keto form and the phenolate-enol form[1]. It has been admitted from previous calculations[2] that the resulting tautomer from the bioluminescence reaction is the phenolate-keto. But is it still possible to observe a keto-enol tautomerization in protein?

To decipher this behaviour, QM/MM calculations (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) will be carried out in order to estimate the energetic barrier between the phenolate-keto form and the phenolate-enol form. The study has to be done at the ground state but also at the 1st singlet excited state to fully understand the mechanism of isomerization.

S-F. Chen, Y.-J. Liu, I. Navizet, N. Ferré, W.-H. Fang and R. Lindh, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7, 798–803.

I. Navizet, Y.-J. Liu, N. Ferré, D. Roca-Sanjuán and R. Lindh, *ChemPhysChem*, 2011, 12, 3064–3076.

*Intervenant

Fractionnement isotopique de l'ozone

Peter Reinhardt*¹ and François Robert²

¹Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, CNRS
: UMR7616 – 4 place Jussieu, case courrier 137 F - 75252 Paris CEDEX 05, France

²Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC/MNHN) – Muséum
National d'Histoire Naturelle (MNHN), CNRS : UMR7590, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] -
Paris VI – 51 rue Buffon 75005 Paris, France

Résumé

Depuis sa découverte, le fractionnement isotopique inhabituel de l'ozone, c'est-à-dire sans lien direct avec la masse isotopique, reste un enigme. Nous essayerons d'élucider ce phénomène supposé quantique sans isotopes, sans ozone et sans mécanique quantique, en proposant un calcul de temps de vie par des trajectoires classiques et appuyé sur la symétrie de la molécule formée, puis l'indistingabilité quantique de particules identiques.

*Intervenant

Accelerating chemical reactions at aqueous interfaces: ‘on-water’ catalysis

Stephanie Essafi*^{†1} and Damien Laage^{‡1}

¹Departement de Chimie, Ecole Normale Supérieure (ENS) – PSL Research University – France

Résumé

Chemical reactions at liquid water interfaces are essential in many different contexts, including atmospheric processes, engineering applications, and prebiotic chemistry. In organic synthesis, recent experiments have found a 300-fold acceleration of the rate for a paradigm reaction when performed under heterogeneous aqueous conditions.[1] However, the reasons why reactivity at interfaces is dramatically different from that in the bulk are still not well understood.[2,3,4,5]

In order to gain microscopic insights into the catalytic role of the interface, we have embarked on a computational study that combines theoretical models and molecular dynamics to establish the mechanism of ‘on-water’ catalysis.

Following previous work in the group,[6] we have started by analysing the molecular structure of a typical oil-water interface, namely the toluene-water interface. Preliminary results suggest interesting molecular properties that differ from that of water-hydrophobic solvent or water-air interfaces: interfacial fluctuations are significantly larger, and a number of OH groups that would otherwise be dangling are instead in interaction with the π -system of interfacial toluene molecules. How these properties affect the rate of reactions that take place in the interfacial region is what we are now trying to elucidate.

References

Narayan, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3275

Jung, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5492

Thomas, L. L. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3097

Karhan, K. *et al. J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 22D528

Beattie, J. K. *et al. Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8972

Xiao, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5551

*Intervenant

[†]Auteur correspondant: stephanie.essafi@ens.fr

[‡]Auteur correspondant: damien.laage@ens.fr