
A CONSISTENT MOLECULAR MODEL TO PREDICT THE BEHAVIOURS OF EARLY TETRAVALENT ACTINIDES IN AQUEOUS SOLUTION: FROM THORIUM TO PLUTONIUM.

Eléonor Acher^{*1}, Florent Réal², Valérie Vallet², and Michel Masella³

¹DEN/DMRC/SPDS/LILA – CEA Marcoule – France

²PhLAM – Université Lille1 – France

³DRF/SB2SM/LBSR – CEA Saclay – France

Résumé

The aim of the present study is to investigate and revisit the behaviours of early tetravalent actinides, Th(IV), Pa(IV), U(IV), Np(IV) and Pu(IV) in aqueous solution by the use of classical mechanic simulations. During the last decade, several experiments using X-ray absorption fine structure data or large angle X-Ray scattering have been realized in order to scrutinize the local information of tetravalent actinide ion's first coordination sphere. We here refer to experiments in which the counter-ions such ClO₄⁻ or Br⁻ are used and do not penetrate the first-hydration shell [1-5]. While the distances determined from EXAFS evolve linearly with respect to their atomic numbers, there is no clear trend observed for the co-ordination number. This is mostly due to the strong correlation between this coordination number, the Debye-Waller factors and the amplitude factor (S02) considered in the fitting procedure of the EXAFS experimental data.

Our objective is to probe the local structure and explore the trends along the early actinide series in the same bulk conditions with molecular dynamics (MD) simulations, the only modelling approach that allows us to monitor the dynamics of a hydrated actinide by a large number of water molecules in a long-time scale (> 10ns). However, the reliability of the MD results entirely depends on the quality of the force-fields (FF), i.e., the description of the interaction between the solute and the solvent (An/water molecule interaction), and also on the description of the solvent properties. The FF model that we developed accounts not only for the standard electrostatic and repulsion interactions, but also for polarization and charge-transfer terms, many-body effects, and explicit hydrogen bonds in the water/water interactions.

Pursuing the work initiated by Réal *et al.* to simulate the Th(IV) and Cm(III) in aqueous solution and the bulk water properties [6,7,8], we present here a coherent force-field model adjusted to state-of-the-art *ab initio* calculations, i.e., without using any experimental input, for the early tetravalent actinides series from thorium to plutonium, and the associated results coming from bulk simulations.

While, the average actinide/water distances agree almost perfectly with the selected EXAFS values, our MD simulations predict that all early actinides hold 10 water molecules in

^{*}Intervenant

their first hydration sphere. This represents a first step towards for a better description of these elements in solution or at interface.

N. Torapava, I. Persson, L. Eriksson and D. Lundberg (2009). "Hydration and Hydrolysis of Thorium(IV) in Aqueous Solution and the Structures of Two Crystalline Thorium(IV) Hydrates." *Inorg. Chem.* 48: 11712-11723

N. al Banik, V. Vallet, F. Réal, R. M. Belmecheri, B. Schimmelpfennig, J. Rothe, R. Marsac, P. Lindqvist-Reis, C. Walther and M. A. Denecke (2015)."First structural characterization of Pa(IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk(IV): the evidence of a curium break." *Dalton Transactions*, 45: 453-457

C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, A. C. Scheinost, (2005). " Comparative EXAFS Investigation of Uranium(VI) and -(IV) Aquo Chloro Complexes in Solution Using a Newly Developed Spectroelectrochemical Cell". *Inorg. Chem.*, 44: 6655-6661

A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, A. Rossberg, H. Funke, A. C. Scheinost, G. Bernhard and T. Yaita (2008). "Electrochemical and complexation behavior of neptunium in aqueous perchlorate and nitrate solutions." *Inorg. Chem.* 47: 8294-8305

J. Rothe, C. Walther, M. Denecke, T. Fanghanel (2004). "XAFS and LIBD Investigation of the Formation and Structure of Colloidal Pu(IV) Hydrolysis Products." *Inorg. Chem.*, 43: 4708-4718. K. Dardenne, A. Seibert, M. Denecke and C. Marquardt (2009). "Plutonium(III,IV,VI) speciation in Gorleben groundwater using XAFS." *Radiochimica Acta*, 97: 91-97

F. Real, M. Trumm, B. Schimmelpfennig, M. Masella and V. Vallet. "Further insights in the ability of classical nonadditive potentials to model actinide ion–water interactions." (2013) *J. Comput. Chem.*, 34: 707–719

F. Real, V. Vallet, J.-P. Flament and M. Masella (2013) "Revisiting a many-body model for water based on a single polarizable site: From gas phase clusters to liquid and air/liquid water systems." *J. Chem. Phys.*, 139:114502

F. Real, M. Trumm, B. Schimmelpfennig, M. Masella, V. Vallet and J.-P. Flament (2010) "Quantum chemical and molecular dynamics study of the coordination of Th(IV) in aqueous solvent." *J. Phys. Chem. B*, 114:15913–15924

Dynamique aux intersections coniques

Federica Agostini^{*1}

¹Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS/University Paris-Sud, University Paris-Saclay (LCP) – University Paris-Sud – 15, rue Georges Clémenceau 91405 Orsay, France

Résumé

Les intersections coniques sont des propriétés topologiques particulières des surfaces d'énergie potentielle, et représentent des chemins très efficaces de désexcitation non radiative pour les molécules photo-excitées. Dans cette présentation, je décrirai comment la représentation standard de la dynamique aux intersections coniques, se basant sur les surfaces d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer, se traduit dans le langage de la factorisation exacte de la fonction de l'onde moléculaire [1]. Cette nouvelle formulation [2] du problème quantique pour des systèmes d'électrons et noyaux interagissants conduit à la notion de surface d'énergie potentielle dépendante du temps et de potentiel vecteur dépendant du temps [3], dont le comportement au cours de la dynamique à travers une intersection conique n'a été étudié que récemment [1]. Bien que ces quantités peuvent être considérées comme des généralisations dépendantes du temps des surfaces d'énergie potentielles de Born-Oppenheimer et des vecteurs de couplage non-adiabatiques, qui sont des grandeurs caractéristiques apparaissant dans le cadre de Born-Oppenheimer, nous avons observé qu'elles ne présentent pas de caractéristiques topologiques particulières dans la région de l'intersection conique. De toute façon, on peut bien identifier des propriétés qui reflètent la dynamique complexe de désexcitation d'un paquet d'onde nucléaire à travers une intersection conique.

B. F. E. Curchod, F. Agostini, J. Phys. Chem. Lett. 8, 831 (2017).

A. Abedi, N. T. Maitra, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 105, 123002 (2010).

A. Abedi, F. Agostini, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 110, 263001 (2013).

^{*}Intervenant

Ajustement d'un potentiel de dynamique moléculaire classique pour les verres SiO₂-Al₂O₃-CaO secs et hydratés à partir de simulations de dynamique moléculaire *ab initio*

Axelle Baroni^{*1} and Jean-Marc Delaye

¹Laboratoire des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA) – CEA – France

Résumé

En France les déchets radioactifs de haute activité et à longue durée de vie sont stockés dans des verres alumino-borosilicatés (verre nucléaire de type R7T7). Ces verres, destinés à être entreposés en géologie profonde sont soumis à des effets d'irradiation internes et seront à terme altérés par les eaux souterraines. Pour garantir leur comportement à long terme il est nécessaire de comprendre la synergie entre irradiation et mécanisme d'altération. L'objectif de ce projet est d'étudier à l'aide de simulations de dynamique moléculaire quelle est l'influence de l'eau sur la guérison de la matrice vitreuse après le passage des atomes radioactifs.

Pour y parvenir nous avons mis au point un nouveau potentiel de dynamique moléculaire classique pour des verres modèles de type SiO₂-Al₂O₃-CaO secs et hydratés. Ces verres sont représentatifs de la pellicule d'altération [1] qui se forme à la surface du verre nucléaire mis en contact avec l'eau. Ce potentiel a été obtenu par ajustement sur des forces issues de calculs *ab initio* selon la procédure mise au point par Salanne et coll. [2]. Il présente une forme analytique similaire à celle issue des travaux de Mahadevan et Lockwood [3-4] sur la silice hydratée (inclusion de termes de paires et d'un terme d'interaction à 3 corps) qui est compatible avec la simulation de cascades de déplacements dans les systèmes secs et hydratés. Cela permettra d'étudier de quelle manière la structure du verre après irradiation est impactée par la présence de l'eau.

Nous présentons ici la méthode de paramétrisation du potentiel ajusté à partir de simulations *ab initio* et la validation des structures obtenues par comparaison aux données expérimentales.

Patrick Ganster. *Modélisation des verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamique moléculaire classique et ab initio*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2004.

M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, and P.A. Madden. *Theor. Chem. Acc.*, 131 :1143, 2012.

^{*}Intervenant

T.S. Mahadevan and S.H. Garofalini. *J. Phys. Chem. B*, 111 :8919, 2007.

G.K. Lockwood and S.H. Garofalini. *J. Nucl. Mater.*, 430 :239, 2012.

DFT modelling of Al-Cu alloys covered by an ultrathin oxide film: Possible links with passivity

Pauline Cornette^{*1}, Dominique Costa², and Philippe Marcus³

¹Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) – CNRS : UMR8247, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris- Chimie ParisTech-PSL, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris- Chimie ParisTech-PSL – 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

²Chimie Paristech - IRCP/PCS – PSL Research University, CNRS : UMR8247 – 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

³Chimie Paritech, Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) – CNRS : UMR7045, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – 11 Rue Pierre et Marie Curie 75231 PARIS CEDEX 05, France

Résumé

During the initiation of localized corrosion of Al or Al alloys in near neutral solutions, an oxide film may be present on the surface. In a previous work, we showed that the oxide layer may have a protective character against the cathodic reduction of O₂, when the oxide film supported by pure aluminium is thick enough to act as a barrier for electron transfer from the metal to the surface. We extend this study to the modelling of Al-Cu alloys. The aim is to understand the role of copper location and concentration in the first metal layers underneath the oxide film, on the O₂ reduction reaction. Three systems are considered: Al-Cu alloy with several Cu concentrations at the interface with the oxide, Al with GP1 zones, and finally the

theta-Al₂Cu(001) phase. First, we studied the copper segregation energy to form a monolayer underneath the oxide film. The most stable configuration corresponds to the Cu atoms located in the second metal layer under the oxide film. The properties of the oxide are not significantly modified as compared to the oxide on a pure aluminium substrate. For a dilute system (one single copper atom in the layer), the electronic workfunction increases as compared to the oxide film on pure Al. In contrast, a complete copper layer under the passive film induces a workfunction lowering. Then, the formation of GP1 zones were modelled, considering a three-copper atom cluster in the alloy. The GP1 zone is thermodynamically favoured with respect to the Cu monolayer under the oxide film, suggesting that Cu tends to form bilayers rather than monolayers. The structural and electronic properties of the oxide film are unaffected by the presence of Cu layers. Finally, a Al₂O₃(111)/Al₂Cu(100) epitaxy relationship was modelled. We observed that the intermetallic compound modifies significantly the electronic properties with a decrease of the workfunction of -0.8eV compare to the surface without oxide and thus a band gap diminution. We also investigated the O₂ reactivity on these surfaces. No electron transfer occurs to the molecule except in the presence of Al₂Cu compound. The presence of Al₂Cu can activate the cathodic reaction involved in the corrosion process, confirming experimental evidence of the effect of intermetallic particles on corrosion of Al/Cu alloys.

^{*}Intervenant

Nuclear quantum effects in molecular dynamics simulations

Hichem Dammak^{*1}, Marc Hayoun², Fabien Brieuc¹, and Grégory Geneste³

¹Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des solides (SPMS) – CNRS : UMR8580, Ecole Centrale Paris – Grande voie des vignes - 92295 chatenay-malabry Cedex - France, France

²Laboratoire 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

³CEA, DAM, DIF – CEA – 91297 Arpajon, France

Résumé

To take into account nuclear quantum effects on the dynamics of atoms, the path integral molecular dynamics (PIMD) method [1] used since 1980s is based on the formalism developed by R. Feynman. However, the huge computation time required for the PIMD reduces its range of applicability, in particular at low temperature and when using a first-principles description of the interatomic forces. Another drawback is the requirement of additional techniques to access time correlation functions (ring polymer MD or centroid MD).

We developed an alternative technique based on a quantum thermal bath (QTB) [2,3] which reduces the computation time by a factor of ~ 20 . The QTB approach consists in a classical Langevin dynamics in which the white noise random force is replaced by a Gaussian random force having the power spectral density given by the quantum fluctuation-dissipation theorem. The method has yielded satisfactory results for weakly anharmonic systems. The QTB satisfactorily describes, in particular, the quantum harmonic oscillator, the heat capacity of a MgO crystal, and the isotope effects in LiH and LiD.

Unfortunately, QTB is subject to the problem of zero-point energy leakage (ZPEL) in highly anharmonic systems, which is inherent in the use of classical mechanics. Indeed, a part of the energy of the high-frequency modes is transferred to the low-frequency modes leading to a wrong energy distribution. We have shown that in order to reduce or even eliminate ZPEL, it is sufficient to increase the value of the frictional coefficient [4]. For example, the complete sequence of ferroelectric phase-transitions in the BaTiO₃ perovskite are reproduced at the correct temperatures.

Another way to solve the ZPEL problem is to combine the QTB and PIMD techniques [5]. It requires the modification of the power spectral density of the random force within the QTB. This combination can also be seen as a way to speed up the PIMD. Unfortunately, as in PIMD, the major disadvantage is that time-dependent correlation functions are not directly accessible.

G. Geneste, H. Dammak, M. Hayoun, M. Thiercelin Phys. Rev. B 87 (2013) 014113.

H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.-J. Greffet Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 190601.

H. Dammak, E. Antoshchenkova, M. Hayoun, F. Finocchi J. Phys.: Condens. Matter, 24

^{*}Intervenant

(2012)435402.

F. Brieuc, Y. Bronstein, H. Dammak, P. Depondt, F. Finocchi, M. Hayoun J. Chem. Theory Comput. 12 (2016) 5688.

F. Brieuc, H. Dammak, M. Hayoun J. Chem. Theory Comput. 12 (2016) 1351.

Améliorer la description des interactions ions-protéines dans les simulations de dynamique moléculaire.

Elise Duboué-Dijon^{*†1}, Philip E. Mason¹, and Pavel Jungwirth^{‡1}

¹Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences (IOCB) – République tchèque

Résumé

Les interactions ions-biomolécules jouent un rôle central dans de nombreux processus biologiques, de la signalisation cellulaire médiaée par Ca²⁺ au stockage de l'insuline dans le pancréas. Cependant, la complexité de ces systèmes rend la description de ces interactions difficile en simulation. En effet, les descriptions quantiques sont trop coûteuses pour permettre l'étude de grands systèmes biologiques et les propriétés des cations divalents sont mal décrites par les champs de force classiques, dû aux importants effets de polarisation et de transfert de charge.

Notre but est d'améliorer la description des ions divalents dans les simulations de dynamique moléculaire classique, afin de mieux décrire leur interaction avec des biomolécules. Peu de données étant disponibles sur l'interaction de cations divalents (Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) avec les groupes caractéristiques de protéines (carboxylate, histidine), notre stratégie est d'abord d'obtenir des données de références sur de petits systèmes modèles, où nous combinons simulations de dynamique moléculaire *ab initio* et expériences de diffraction de neutrons. Ces résultats sont utilisés pour développer une nouvelle description à charge réduite des ions divalents (hors métaux de transition), qui prend en compte la polarisation électronique dans une approche de champ moyen [1-2]. Le champ de force obtenu est appliqué à l'étude des interactions d'ions divalents avec la molécule d'insuline, question cruciale pour mieux comprendre le rôle des ions dans le stockage de l'insuline.

Leontyev I., Stuchebrukhov A., Phys.Chem.Chem.Phys., 2011, 13, 2613-2626

Kohagen M., Mason P.E., Jungwirth P., J. Phys. Chem. B, 2014, 118, 7902-7909

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: elise.duboue-dijon@uochb.cas.cz

[‡]Auteur correspondant: pavel.jungwirth@uochb.cas.cz

Studying the Effect of the Environment on the Photophysical and Photochemical Properties of a Chromophore: From MM to QM/MM Methods

Cristina Garcia Iriepe^{*†1}, Marco Marazzi², Jérémie Léonard³, Luis Manuel Frutos⁴, Diego Sampedro⁵, and Isabelle Navizet¹

¹Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) – CNRS : UMR8208, Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV), Université Paris-Est – 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

²Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) – CNRS : UMR7565, Université Henri Poincaré - Nancy I – Domaine Scient. Victor Grignard - BP 239 54506 VANDOEUVRE LES NANCY CEDEX, France

³Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) – université de Strasbourg, CNRS : UMR7504 – 23 rue du Loess - BP 43 - 67034 Strasbourg Cedex 2 - France, France

⁴Unidad Docente de Química Física, Universidad de Alcalá – Alcalá de Henares, Madrid, Espagne

⁵Departamento de Química, CISQ, Universidad de La Rioja – Logroño, Espagne

Résumé

Nowadays, many research projects combine computational studies and experimental data to give a complete view of a given photochemical process. In this regard, the system selected for the computational study has to reproduce the experimental conditions and hence, it is crucial to consider the environment effect. For this aim, the general approach followed is to model the environment (*e.g.* solvent, protein) performing molecular dynamics (MD) calculations and to compute the photophysical and photochemical properties of the chromophore at the hybrid quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) level of theory.¹ Hence, a multiscale computational study is required to properly describe the system.

Here, an example of the environment effect on the photochemistry of a molecular switch covalently attached to a peptide is presented.² This strategy can be used to photocontrol the peptide secondary structure and hence, its biological activity, by means of the switch photoisomerization. First, the effect of the switch photoisomerization on the peptide secondary structure has been studied performing MD simulations: the initial α -helix structure is converted into an α -hairpin when the switch photoisomerizes. In addition, the effect of the peptide linkage on the switch photochemistry has been studied with QM/MM methods and the results were compared with transient absorption spectroscopy data. In this case, it has been found that the peptide linkage clearly modifies the excited state topology. The energy barrier found in the excited state along the photoisomerization path is increased by attachment of the peptide, in line with the slower excited state decay experimentally found.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: cristina.garciairiepa@u-pem.fr

Hence, this work is a clear example of the need to consider the environment effect to properly describe the photochemistry of a system, that can be also quite important when studying other photochemical processes such as the bioluminescence of fireflies.³

Brunk, E; Rothlisberger, U. *Chemical reviews*, 2015, vol. 115, no 12, p. 6217-6263. Garcia-Iriegua, C; Gueye, M; Léonard, J; Martinez-Lopez, D; Campos, P.J; Frutos, L.M; Samper-dro, D and Marazzi, M. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, no 9, p. 6742-6753. Navizet, I; Liu, Y-L; Ferré, N; Xiao, H-Y; Fang, W-H and Lindh, R. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no 2, p. 706-712.

Simulation de l'étude du déploiement de gpW par Résonance Magnétique Nucléaire

Paul Grassein^{*†1}, Patrick Senet¹, and Patrice Delarue¹

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – CNRS : UMR6303, Université de Bourgogne – 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Résumé

Pourquoi étudier le déploiement d'une protéine par spectroscopie RMN ? Outre l'étude statique des structures, de récentes mesures réalisées en solution se proposent d'identifier les mécanismes du repliement de protéines dans leur structure native. On disposerait alors d'une technique expérimentale de plus pour progresser dans une question fondamentale que posent les protéines : comment ces édifices moléculaires de dizaines de milliers d'atomes peuvent-ils spontanément adopter des structures natives, que détermine leur séquence ?

En RMN, le déplacement chimique des atomes est une propriété locale. Dans le cas des protéines, la configuration atomique est connue ; il s'agit alors d'utiliser cette spectroscopie dans le but de recueillir des informations sur la conformation locale de la protéine. En suivant l'évolution des signaux avec la température, on pourrait alors suivre la dénaturation d'ensembles d'atomes bien précis de la protéine. Or, pour être sûr d'interpréter les signaux avec justesse, nous devons savoir dans quelle mesure le voisinage d'un atome sondé dans la protéine influence son déplacement chimique. Dans cette situation quelque peu contradictoire, la modélisation moléculaire permet d'avancer sous un angle théorique.

gpW est une protéine intéressante à étudier car elle possède un comportement structural riche, tout en restant d'une taille modeste (68 résidus) avec une dynamique de repliement ultra-rapide de l'ordre de 1 μ s. Cette combinaison nous a permis d'étudier le repliement de gpW à partir de simulations de dynamique moléculaire tout en faisant le lien avec la RMN.

Nous avons réalisé des trajectoires à différentes températures avec gpW en solution dans de l'eau saline à pH=7. Comme prévu, à partir d'une certaine température, la protéine se déploie. Nous avons caractérisé ce déploiement à l'échelle du résidu en étudiant la statistique des angles (γ , θ) du squelette carboné.

En parallèle, le déplacement chimique des carbones alpha a été calculé à chaque instant de la trajectoire, et analysé conjointement avec l'évolution temporelle des angles structuraux. Ainsi, les valeurs prises par le déplacement chimique ont été reliées à l'état localement natif ou déplié de gpW.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: paul.grassein@gmail.com

Notre travail contribue à la RMN des protéines en l'appuyant à l'aide de la dynamique moléculaire, notamment en confrontant dynamiquement le déplacement chimique et l'état de dépliement de gpW.

On the Origin of the Different Temperature Dependences of Kinetic Isotope Effects in *E. Coli* Dihydrofolate Reductase and in its Mutants

Maffucci Irene^{*†1}, Guillaume Stirnemann², Fabio Sterpone³, and Damien Laage¹

¹Ecole Normale Supérieure, Chemistry Department – Ecole Normale Supérieure de Paris - ENS Paris, Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – France

²CNRS Laboratoire de Biochimie Théorique, Institut de Biologie Physico-Chimique, Univ. Paris Denis Diderot, Sorbonne Paris Cité, PSL Research University (CNRS-IBPC) – CNRS : UPR9080 – 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 PARIS, France

³CNRS Laboratoire de Biochimie Théorique, Institut de Biologie Physico-Chimique, Univ. Paris Denis Diderot, Sorbonne Paris Cité, PSL Research University (CNRS-IBPC) – CNRS : UPR9080 – 13, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Résumé

The kinetic isotope effects (KIEs) on enzymatic rate constants are widely employed to identify the rate-determining step in enzyme-catalyzed reactions. Within the traditional picture, activated C-H bond cleavage reactions are expected to yield a KIE value that is independent of temperature. While this is indeed the case for the hydride transfer reaction catalyzed by the wild-type *E. Coli* dihydrofolate reductase (WT-DHFR), several DHFR mutants have been found to exhibit very large KIE changes with temperature¹. Several explanations have been suggested, including the presence of multiple conformational substates or even a change in the catalytic rate-limiting step, but reproducing this temperature dependence has remained a challenge for simulations. Here we consider the WT-DHFR and the M42W-G121V double mutant (DM-DHFR). We use molecular dynamics simulations and combine an empirical valence bond (EVB) description of the reaction with REST2 replica exchange simulations, for an enhanced sampling of the protein conformational space. The quantum character of the transferred hydride is explicitly included in our approach. We show that our simulations yield the correct KIE temperature dependences of WT and DM-DHFR, and provide a molecular picture that elucidates the different behaviors of the two homologs. Our simulations suggest that while WT-DHFR is conformationally stable over the considered temperature range, in DM-DHFR thermally enhanced motions lead to changes in the binding site loop conformation and in ligands' relative orientation, determining the KIE temperature dependence. (1) Wang, L.; Goodey, N. M.; Benkovic, S. J.; Kohen, A. Coordinated Effects of Distal Mutations on Environmentally Coupled Tunneling in Dihydrofolate Reductase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15753–15758.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: maffucci@ibpc.fr

Towards the development of realistic coarse-grained models for the description of the polymer-silica interaction

Kévin Kempfer^{*†1,2}, Alain Dequidt², Julien Devémy², Florent Goujon², Gaëtan Maurel¹, Marc Couty¹, and Patrice Malfreyt^{‡2}

¹Centre de Technologie de Ladoux (MFP Michelin) – Société Michelin – Place des Carmes-Déchaux
63000 Clermont-Ferrand, France

²Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (UMR 6296) – Université Clermont Auvergne, UMR 6296 –
24 avenue Blaise Pascal, TSA 60026, 63178 AUBIERE Cedex, France

Résumé

It is now well known that the addition of nanosized fillers into a polymer matrix can significantly improve the resulting material's properties. In particular, adding silica nanoparticles into polymer allow the improvement of the rheological and mechanical properties of the composite. Nevertheless, it is very challenging to make a clear link between the observed macroscopic properties and the underlying chemistry due to the difficulty of experimentally accessing the polymer structure and dynamics at the polymer-filler interface.

Therefore, molecular simulations have been widely used during last ten years. We propose a multiscale modeling bottom-up approach in order to investigate the polymer-silica interaction at different time and length scales. Starting from a coarse-grained reference trajectory obtained from a higher resolution molecular dynamics trajectory, we build realistic coarse-grained dissipative dynamics models by taking the recently developed Bayesian optimization route.

We show that our coarse-grained models reproduce the thermodynamic properties of polymer melts. We extend this mesoscopic simulation to investigate the structural and dynamical properties of polymer chains close to the surface.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: kevin.kempfer@etudiant.univ-bpclermont.fr

[‡]Auteur correspondant: patrice.malfreyt@uca.fr

Recherche théorique de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène

Gauthier Lefèvre^{*1}, Sébastien Saitzek¹, Rachel Desfeux¹, Holger Kohlmann², and Adlane Sayede¹

¹Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Site Artois (UCCS Artois) – Université d'Artois, Université de Lille, Sciences et Technologies, Ecole Centrale de Lille, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8181 – Rue jean souvraz 62300 LENNS, France

²Leipzig University – Johannisallee 29, 04103 Leipzig, Allemagne

Résumé

L'hydrogène est un vecteur d'énergie prometteur, compatible avec le concept d'énergie renouvelable. Dans ce contexte, le stockage d'hydrogène à l'état solide représente un challenge clé dans le développement des technologies de l'hydrogène. La capacité des systèmes intermétalliques à absorber de grandes quantités d'hydrogène les rendent d'un intérêt particulier.

La première partie de l'étude présentée porte sur l'analyse théorique du système Arsenic-Palladium. En marge des considérations de stockage d'hydrogène, une réinvestigation des phases de ce système était recommandée. Ce système binaire a ainsi été étudié par le biais d'un algorithme évolutionniste ab initio et les résultats démontrent l'efficacité de cette méthode. Une attention particulière a été mise sur l'alliage AsPd5 et ses probables hydrures. La suite des travaux porte sur l'analyse d'alliage à base de Magnésium (bien plus intéressants pour l'absorption d'hydrogène), toujours par le biais des méthodes d'algorithmes génétiques basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette étude, en prenant en compte les contraintes que peut imposer la pression sur la structure cristallographique, montre la diversité et le nombre de possibilités qu'il reste à explorer.

^{*}Intervenant

DECOMPOSITION GEOLOGIQUE DE MATIÈRE ORGANIQUE PAR SIMULATION REPLICA EXCHANGE MOLECULAR DYNAMICS

Jean-Marc Leyssale^{*1,2}, Léa Atmani^{1,3}, Christophe Bichara³, Henri Van Damme¹, and Roland Pellenq^{1,3}

¹Massachusetts Institute of Technology (MIT), Multi-Scale Materials Science for Energy and Environment – États-Unis

²Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) – CEA, CNRS : UMR5801, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, SNECMA – 3 allée de La Boetie F-33600 Pessac, France

³Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille – CNRS : UMR7325 – France

Résumé

La décomposition de résidus organiques en couche géologique est à l'origine de la formation de solides carbonés nanoporeux, appelés kérogènes, et d'hydrocarbures. Dans cet exposé nous présenterons des simulations moléculaires couplant un potentiel empirique réactif (ReaxFF) et une méthode d'échantillonage accélérée (Parallel Replica Molecular Dynamics) et qui nous ont permis d'étudier la transformation complète de deux variétés importantes de précurseurs, la cellulose et la lignine, à température et pression géologiques pour lesquelles l'échelle de temps est de l'ordre du million d'années (i.e. 25 à 30 ordres de grandeurs plus élevé que le pas de temps utilisé dans les simulations). Nous montrerons que le chemin de décomposition suivi par le précurseur dans le diagramme de Van Krevelen (H/C vs O/C) est dans les deux cas en excellent accord avec les observations faites sur des kérogènes naturels [1] et avec des expériences de pyrolyse en conditions fermées [2]. Les modèles de kérogène obtenus à l'équilibre sont très proches des modèles structuraux proposés il y a de nombreuses années pour des kérogènes matures [3]. En revanche, la formation de kérogène à partir de cellulose est plus complexe qu'à partir de lignine car elle nécessite une séparation de phase entre une phase macromoléculaire carbonée hydrophobe et un fluide extrêmement riche en eau, ce qui ne semble pas être le cas avec la lignine. De plus la quantité de méthane produite (à masse de précurseur équivalente) est significativement plus élevée avec la lignine qu'avec la cellulose.

References

M. Vandenbrouck and C. Largeau, *Org. Geochem.* 38 (2007), pp 719-833.

M. Monthoux, P. Landais and J.-C. Monin, *Org. Geochem.* 8 (1985) pp. 275-292.

S. Behar and M. Vandenbroucke, *Org. Geochem.* 11 (1987), pp. 15-24.

*Intervenant

Exploring the Optical and Photosensitization Properties of Chlorin e6 in Solution and in Contact with Bovine Rhodopsin

Marco Marazzi^{*1,2}, Hugo Gattuso^{1,2}, Francois Dehez^{1,2}, and Antonio Monari^{1,2}

¹Université de Lorraine – Nancy (Théorie-Modélisation-Simulation SRSMC) – Université de Lorraine – Boulevard des Aiguillettes, Vandoeuvre-les-Nancy, France

²CNRS (Théorie-Modélisation-Simulation SRSMC) – CNRS : UMR7565 – Boulevard des Aiguillettes, Vandoeuvre-les-Nancy, France

Résumé

Photodynamic therapy, based on photosensitization of biological targets, is a known therapeutic strategy used to treat a number of pathologies including infections, skin diseases, and certain types of cancers. It involves the administration of an inert drug to the patient that is subsequently activated by absorption of visible light [1].

Here, we present the multi-scaling computational study of chlorin e6, a porphyrin-like photoactive drug. Especially, the optical properties, including absorption and fluorescence simulated spectra, will be shown and compared to available experimental data [2]. Two-photon absorption was also modeled to elucidate the further enhancement of the absorption in the infra-red window, coupled to a higher spatial selectivity [2-4]. Finally, photosensitization pathways leading to population of the triplet manifold and subsequent production of singlet oxygen were evaluated in a water environment [2].

Moreover, preliminary results concerning the interaction of chlorin e6 with bovine rhodopsin inserted in a model lipid bilayer will be presented. Especially, rhodopsin being a transmembrane protein responsible for the process of vision, photoinduced energy transfer between chlorin e6 and the retinal chromophore of rhodopsin was investigated. Such process could expand rhodopsin sensitivity into the near-IR, enhancing night vision [5].

References

- A. P. Castano, T. N. Demidova, M. R. Hamblin *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* **2004**, *1*, 279–293.
- H. Gattuso, A. Monari, M. Marazzi *RSC Advances* **2017**, *7*, 10992–10999.
- H. Gattuso, E. Dumont, M. Marazzi, A. Monari *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 18598–18606.
- H. T. Turan, Y. Eken, M. Marazzi, M. Pastore, V. Aviyente, A. Monari *J. Phys. Chem. C*

^{*}Intervenant

2016, 120, 17916–17926.

I. Washington, C. Brooks, N. J. Turro, K. Nakanishi *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9892–9893.

Study of silica nanoparticles / polymer hydrogel nanocomposite

Elsa Perrin^{*1,2}, François-Xavier Coudert³, Anne Boutin^{†2}, and Martin Schoen¹

¹Technische Universität Berlin (TUB) – Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin, Allemagne

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

³Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) – CNRS : UMR8247, Chimie ParisTech, Paris Sciences et Lettres (PSL) – France

Résumé

The design of nanocomposite materials is a fast-growing field with many novel and exciting materials with a wide array of mechanical, thermal, and catalytic properties, such as composite formed by polymer hydrogels and silica nanoparticles. In particular, the coupling between chemistry of adsorption and mechanical properties has been poorly explored. Recently a way was found to glue together two polymer gels using a dispersion of silica nanoparticles (NPs). Indeed, it is difficult to glue together polymer gels because it requires chemical reactions, pH changes or heating. Hence it is proposed for the first time that spreading a droplet of a silica NP solution on the surface of one gel and then bringing a second gel into contact with it leads to strong adhesion between the two gels of poly(dimethylacrylamide) (PDAM). Intriguingly, polyacrylamide (PAM) does not adsorb onto silica whereas PDAM adsorbs. Through coarse grained molecular dynamics, based on inputs from quantum calculations and all-atom simulations, we characterize qualitatively and quantitatively the structure, dynamics and mechanical properties of such nanocomposite material. We focus particularly on an investigation of the different behaviour of PAM and of PDAM with regards to their adsorption on the silica surface. We look into the dynamics and the interaction energy of the polymer chains surrounded by water close to the nanoparticle's surface, compared to those of the bulk of the hydrogel.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: anne.boutin@ens.fr

Modélisation gros-grain du passage d’ions à travers des nanopores protéiques

Rosa Ramirez^{*1}

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

Résumé

Nous étudions, par dynamique moléculaire gros-grain avec MARTINI, le transport d’ions à travers un nanopore protéique (l’alpha-hémolysine) inséré dans une bicouche lipidique entourée de molécules de solvant et d’ions KCl, en présence de différents champs électriques. Ce système, composé de 360000 atomes, est réduit, en formulation gros-grain, à 90000 sites, ce qui nous permet d’atteindre des durées de simulation de l’ordre de plusieurs microsecondes, approchant du temps caractéristique des expériences effectuées sur les nanopores au sein du LAMBE.

En appliquant une différence de potentiel entre les bords du système, nous simulons le courant qui passe à travers le pore pour différents champs appliqués et différents mutations dans la protéine.

On peut observer trois phénomènes distincts :

- a) la diffusion libre, caractérisée par une courbe I-V linéaire mais asymétrique (phénomène de rectification). Nous avons étudié l’origine de cette asymétrie.
- b) Le ”crowding”, un phénomène qui apparaît dans le cas des forts potentiels appliqués et qui se reflète sur une relation I-V saturée, i.e. le courant ne dépend pas du potentiel appliqué.
- c) Le ”gating”, que l’on observe quand on effectue une protonation de certains atomes du pore. La mutation produit des effets sur la structure de la protéine et comme résultat, le pore s’ouvre ou se ferme en fonction de l’intensité et du sens du flux ionique.

On conclut que les simulations gros-grain des systèmes physiques nous permettent d’étudier des phénomènes, autrement difficiles d’observer en simulations tout-atome.

^{*}Intervenant

Combining DMRG with standard relativistic multireference methods to probe the properties of strongly correlated systems: Plutonium oxides.

Sophie Kervazo¹, Florent Réal^{*†2}, André Severo Pereira Gomes¹, François Virot³, and Valérie Vallet¹

¹Lab. PhLAM – Université Lille I - Sciences et technologies – UMR 8523 – PhLAM- Physique des lasers Atomes et Molécules, Univ Lille, CNRS, F-59000 Lille, France, France

²PhLAM (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules) – Université Lille I - Sciences et technologies – UMR 8523 – PhLAM- Physique des lasers Atomes et Molécules, Univ Lille, CNRS, F-59000 Lille, France, France

³IRSN – Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) – Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire(IRSN), PSN-RES et Laboratoire de Recherche Commun IRSN-CNRS-Lille1 ‘Cinétique Chimique, Combustion, Réactivité (C3R), Cadarache, Saint Paul Lez Durance 13115, France., France

Résumé

Actinide-containing complexes present formidable challenges for electronic structure methods due to the large number of degenerate or quasi-degenerate electronic states arising from partially occupied 5f and 6d shells. In particular, we focus our study here on volatile forms of plutonium such as PuO₂, PuO₃ or PuO₂(OH)₂, for which spectroscopic and thermodynamics properties are of interest.

To attain an accuracy comparable to that of experiments, highly accurate calculations including static and dynamic correlation effects as well as relativistic effects are required. Conventional multi-reference methods, however, can treat active spaces that are often at the upper limit of what is required for a proper treatment of species with complex electronic structures and large number of valence orbitals involved in chemical bonds, leaving no room for verifying their suitability.

In this work we address first the issue of properly defining the active spaces in such calculations, and introduce a protocol to determine optimal active spaces based on the use of the Density Matrix Renormalization Group algorithm and concepts of quantum information theory.

The guidance offered by this protocol allows us to define the suitable active space to compute the electronic structures

and the nature of the ground states with the desired accuracy, i.e. the clear multi-reference character of the wave-function of those compounds requires that the energies of formation to be computed with multi-configurational quantum chemical methods like CASSCF and CASPT2 and with spin-orbit interaction, treated here *a posteriori* with the state-interaction

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: florent.real@univ-lille1.fr

RASSI method. Specifically, our results illustrate the complex multi-configurational character of PuO₃. The computed thermodynamics quantities reach a high accuracy allowing us to predict the composition of the released volatile products.

UV-Visible Absorption Spectra of Silver Clusters from TDDFT Calculations.

Romais Schira^{*1} and Franck Rabilloud^{*2}

¹Institut Lumière Matière (ILM) – CNRS : UMR5306, Université Claude Bernard - Lyon I (UCBL) – UMR5306 CNRS Université Claude Bernard Lyon 1 Domaine Scientifique de La Doua Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, Franc, France
²Institut Lumière Matière – Université de Lyon, CNRS : UMR5306 – France

Résumé

The absorption spectra of silver nanoparticles are characterized by a strong response in the UV-visible range, usually interpreted in the framework of (semi-)classical optics in terms of plasmon excitations due to the s electrons (Mie's Theory) [1]. Recently, Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT) calculations have been shown to well reproduce the experimental spectra of metal nanoclusters when using range-separated hybrid (RSH) functionals [2,3]. This approach gives a new description of the plasmon phenomenon from a quantum point of view. It also gives a framework to investigate the optical properties of small-sized metal clusters for which the classical approaches are no longer valid.

^{*}Intervenant

Free energy simulations of protein-peptide binding with polarizable molecular dynamics

Francesco Villa^{*†} and Thomas Simonson¹

¹Laboratoire de Biochimie, Ecole Polytechnique – Ecole Polytechnique - X – Palaiseau, France

Résumé

Free energy simulations of protein-peptide binding with polarizable molecular dynamics

Francesco Villa (doctorant, intervenant), Nicolas Panel and Thomas Simonson

Laboratoire de Biochimie, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Protein-protein interactions are essential for biology but difficult to model accurately. Binding affinity and specificity depend on many factors, including short-range interactions between the two partners, longer-range electrostatic interactions, dielectric shielding by protein and solvent, ordered waters in the binding interface, and the conformational dynamics of the bound and unbound proteins. For accurate binding free energies, extensive conformational sampling is needed, which can only be achieved using molecular mechanics treatments. Force field accuracy is then essential. In particular, to obtain accurate results for these highly polar systems, given the dramatic change in dielectric environment within the interface upon binding, we hypothesize that a mean field treatment of electronic polarizability is not sufficient, and an explicit treatment is required. This can only be provided by very recent, polarizable force fields, which are still under development. We will describe simulations using the most mature of these: the Charmm Drude polarizable force field, which represents the electronic polarization of each atom through a pseudoparticle, attached harmonically and coupled to its own thermostat. We have applied it to a PDZ signalling protein and the binding of its target peptide. We will describe its performance for structure and dynamics, its application to calculate binding free energy differences, and its ongoing extension to allow phosphorylated amino acids to be modeled. The new force field parameters including phosphate charges and polarizabilities are chosen to reproduce *ab initio* calculations on small molecular complexes. Amino acid phosphorylation is a widespread mechanism for information transfer in cells; the optimized force field will be used to determine its effect on PDZ-peptide binding, through extensive alchemical molecular dynamics free energy simulations.

References

Simonson, Archontis, Karplus (2002) Accts Chem Res 35:430. Free energy simulations come of age: protein-ligand recognition.

Satpati, Clavaguera, Ohanessian, Simonson (2011) J Phys Chem B 115:6749. Free energy

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: francesco.villa@polytechnique.edu

simulations of a GTPase.

Lin, Aleksandrov, Simonson, Roux (2014) J Chem Theory Comp 10:2690. An overview of electrostatic free energy calculations for solutions and proteins.

Lopes, Huang, Shim, Luo, Li, Roux, Mackerell (2013) J Chem Theory Comp 9:5430 Polarizable force field for peptides and proteins based on the classical Drude oscillator.

Mise en œuvre de la méthode Nudged Elastic Band pour le calcul DFT du chemin d'énergie minimum $^3\text{MLCT}$ - ^3MC pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$

Adrien Soupart^{*1}, Isabelle Dixon^{†1}, Fabienne Alary^{‡1}, and Jean-Louis Heully¹

¹Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) – Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5626 – 118 Route de Narbonne Bât. 3R1 b4 Toulouse 31062 Toulouse cedex 9, France

Résumé

Les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ sont incontournables en photochimie inorganique et sont donc des candidats de choix pour les études de photochimie théorique. S'il est possible de construire un diagramme de Jablonski grâce à l'optimisation par DFT des états triplets $^3\text{MLCT}$ (Metal-to-Ligand Charge Transfer) et ^3MC (Metal Centred), celui-ci se révèle insuffisant pour expliquer les propriétés photophysiques de ces deux complexes : leurs diagrammes de Jablonski sont très comparables et pourtant, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est luminescent à température ambiante alors que $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ne l'est pas.

C'est pourquoi il est capital d'aller au-delà de ce diagramme en sondant la topologie de la surface d'énergie potentielle triplet (^3SEP) [1]. Nous présenterons comment nous avons (i) calculé le chemin d'énergie minimum associé à la conversion $^3\text{MLCT}$ - ^3MC et (ii) localisé le point de croisement (Minimum Energy Crossing Point, MECP) connectant les SEP excitée et fondamentale, voie cruciale à la désactivation non radiative du système. [2]

(i) Le chemin d'énergie minimum $^3\text{MLCT}$ - ^3MC a été calculé pour la première fois en utilisant la méthode Nudged Elastic Band (NEB) [3]. Cette méthode, principalement utilisée en sciences des matériaux à l'état fondamental, n'est que très peu répandue en chimie moléculaire, et à fortiori en photochimie moléculaire pour explorer les SEP dans les états excités. Elle permet, sans optimisation d'état de transition [4], de calculer des barrières d'énergie $^3\text{MLCT}$ - ^3MC qui s'avèrent être en excellent accord avec les valeurs estimées par mesures de luminescence à température variable. Nos calculs montrent que la population de l'état non radiatif ^3MC est beaucoup plus favorable dans le cas de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ que dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ce qui permet de rationaliser l'absence de luminescence de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

(ii) L'optimisation du MECP permet de déterminer l'écart ^3MC -MECP. Celui-ci est très faible dans le cas de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, ce qui rend la désactivation non radiative très efficace pour ce complexe et peut expliquer la photostabilité de ce complexe.

Références : [1] O. A. Borg, S. S. M. C. Godinho, M. J. Lundqvist, S. Lunell, P. Persson, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 4470; T. Osterman, A. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarstrom, P. Persson, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 1041. [2] A. Soupart, I. M. Dixon, F. Alary, J.-L. Heully, soumis pour publication. [3] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9978. [4] A. Breivogel, M. Meister, C. Forster, F. Laquai, K. Heinze, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 13745.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr

[‡]Auteur correspondant: fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr

WATER AND ION TRANSPORT THROUGH DESALINATION MEMBRANES: A MULTISCALE ISSUE

Anthony Szymczyk^{*1} and Aziz Ghoufi²

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

²Institut de Physique de Rennes (IPR) – Universite de Rennes 1, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR6251 – Bâtiment 11A , B, C, E – 10B263 av. Général Leclerc35042 Rennes cedex FRANCE, France

Résumé

High energy consumption, resulting in a faster depletion of energy resources and increasing costs, forces industries to seek new economical separation techniques. In this context, membrane processes such as reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) are already recognized worldwide as efficient tools to address some major societal issues, such as the ongoing water shortage crisis. However, an optimal development of these desalination processes requires building relevant models that connect the properties of the membrane material and those of the fluid to be filtered with the efficiency of the separation. A theoretical work pointing out the connections between the membrane structure and transport properties is then essential but the complexity of the transport phenomena taking place inside nanoporous membranes makes this task quite complex.

In this lecture, we will first consider molecular simulations which offer unique opportunities to connect some macroscopic properties to a microscopic description of the physical phenomena involved in membrane separations. We will discuss notably both the potential and the current limitations of molecular dynamics simulations when applied to desalination membranes and processes like RO and NF. This will be illustrated through a series of recent results obtained with various nanoporous systems including e.g. CNT membranes [1], 2D materials like nanoporous graphene or boron nitride [2] and polyamide membranes (which are currently the most widely used membranes, at the industrial scale, in the ever-growing fields of desalination and water treatment) [3].

In the second part of this lecture we will assess the performance of continuum-based models and their ability to describe pressure-driven transport of ions in solutions of various complexities (from single binary electrolyte solutions to electrolyte mixtures) [4]. Eventually we will show that such approximate transport models might also be beneficial for the design of advanced membranes with improved ionic selectivity and/or allowing substantial energy savings.

^{*}Intervenant

References

- A. Ghoufi, A. Szymczyk, P. Malfreyt, *Sci. Rep.* 6 (2016) 28518.
- L. Garnier, A. Szymczyk, P. Malfreyt, A. Ghoufi, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3371.
- M. Ding, A. Szymczyk, A. Ghoufi, F. Goujon, A. Soldera. *J. Membr. Sci.* 458 (2014) 236.
- Y. Ibrahim Dirir, Y. Hanafi, A. Ghoufi, A. Szymczyk, *Langmuir* 31 (2015) 451.

Dehydrogenation mechanisms on γ -alumina supported platinum subnanometric-clusters: A DFT approach coupled with experimental kinetics study

Wei Zhao^{*†1}, Céline Chizallet¹, Pascal Raybaud¹, and Philippe Sautet²

¹IFP Energies Nouvelles – IFP Energies Nouvelles – France

²Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

Résumé

Catalytic reforming in petroleum refining aims at transforming naphta fractions into high octane gasoline containing aromatics or branched alkanes and to produce simultaneously hydrogen. The catalyst used is composed of platinum-based sub-nanometric clusters highly dispersed on gamma-alumina. These clusters exhibit fluxional character to hydrogen partial pressure. We propose to investigate experimentally and theoretically one key model reaction, the dehydrogenation of methyl-cyclohexane into toluene for which a detailed atomic scale understanding of mechanisms involved and related kinetic parameters is required to enable a better control of the dispersed platinum clusters.

We undertook periodic density functional theory (DFT) calculations (PBE-dDsC functional) on a relevant model of Pt13 clusters supported on γ -alumina, in order to identify the most relevant intermediates and transition states and calculate free activation energies involved in the dehydrogenation mechanism. The reaction pathway was explored by assuming sequential C-H breaking steps. A reconstruction of the nano-particles occurs during the reaction, found by Molecular Dynamics, confirming the high functionality of the platinum clusters. All free energy activations for C-H bond breaking, H migration and cluster reconstruction were systematically determined at T=625 K (Figure-1). The highest activation Gibbs free energy ($\Delta rG_f^\ddagger = 96 \text{ kJ/mol}$) is found for the third C-H bond breaking on methyl-cyclohexene (TSd), while the most stable intermediate is the (toluene+H₂) adsorbed product (M). Using the Energetic Span Model, the apparent activation free energy is 210 kJ/mol.

We also achieved catalytic tests on Pt/ γ -alumina (0.3 wt% Pt) at various temperatures (593-653 K) in order to determine the value of the apparent activation free energy. DFT data are used to determine rate constants of the elementary steps for introducing in kinetic models of increasing complexity (Energy span, Langmuir-Hinshelwood (LH), micro-kinetics) to predict kinetic parameters and the activity. Already, a simple LH model reproduced the activation enthalpy relevantly: 196 by calculations versus 184 kJ/mol experimentally.

^{*}Intervenant

[†]Auteur correspondant: wei.zhao@ifp.fr