DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES D'UN NOUVEAU MATÉRIAU ORGANIQUE

Nour El Houda Belkafouf*[1], Abdelkader Chouaih[2], and Fodil Hamzaoui[2]

[1]doctorante – Algérie
[2]Professeur – Algérie

Résumé

Notre travail concerne la modélisation moléculaire d'une nouvelle structure organique de formule chimique C19H14O2N2S3. Des calculs théoriques en utilisant une méthode de la chimie quantique a été effectué pour l'optimisation géométrique de la molécule à l'aide de logiciel gaussian 09. En parallèle, une résolution structurale basée sur l'analyse de diagramme de diffraction des rayons x sur poudre. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de l'expérimentation.la géométrie optimisée est utilisée pour déterminer d'autre propriétés structurales électroniques : les niveaux des énergies des orbitales frontières, le moment dipolaire et le potentiel électrostatique.

*Intervenant

AGAPES - an efficient potential energy surface generation method using valence coordinates

Falk Richter*[1], Philippe Carbonniére[1], and David Lauvergnat[2]

[1]ECP-IPREM,Technopole Hélioparc, 2 avenue du Président Pierre Angot - 64053 Pau – Université de Pau et des Pays de l'Adour - UPPA (FRANCE) – France

[2]Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud and CNRS, UMR 8000, 91405 Orsay,France – LCP – France

Résumé

A method is presented designed for the generation of potential energy surfaces (PES's) of large rigid and semi-rigid polyatomic molecules in valence coordinates suited for vibrational calculations up to mid-infrared energy range. AGAPES(1) is an adaptive approach guided by information from intermediate vibrational calculations - using internal valence kinetic energy operators (KEOs) generated by the TANA(2) program suite- successively improving a cut-HDMR expansion. Examining the test cases but-enal and the semirigid but-dienol, the performance of AGAPES is discussed along with the possibility of achieving near linear scaling of sample points with the molecule by exploiting the found locality of the PES (3) coupling in valence coordinates. Finally, we combine AGAPES and TANA to obtain highly accurate vibrational levels for the case of Formamide (4). (1) F. Richter, P. Carbonniere, A. Dargelos, C. Pouchan, J. Chem. Phys. 2012,136, 224105. (2) M. Ndong, A. Nauts, L. J.-Doriol, H.-D. Meyer, F. Gatti, D. Lauvergnat. J. Chem. Phys. 2013, 139, 204107. (3) Richter, F., Carbonniere, P., Pouchan. C. Int. J. Quantum Chem. 2014, 114, 1401?1411. (4) F. Richter, F. Thaunay, D. Lauvergnat, P. Carbonnière. J. Phys. Chem. A, 2015, 119 (48), pp 11719?11728

*Intervenant

THEORETICAL STUDY OF UNIDIRECTIONAL EXCITON TRANSFER IN PHENYLENE-ETHYNYLENE DENDRIMERS

Emmeline Ho*†[1], Marie-Liesse Doublet[2,3], and Benjamin Lasorne‡[1]

[1]Institut Charles Gerhardt - Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux de Montpellier (ICG ICMMM) – CNRS : UMR5253, Université Montpellier II - Sciences et techniques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – Bâtiment 15 - CC003 Place Eugène Bataillon - 34095 Montpellier cedex 5, France

[2]Institut Charles Gerhardt – CNRS – Universite Montpellier II, France

[3]Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) – CNRS : FR3459 – France

Résumé

Hydrocarbon dendrimers are macromolecules experimentally well-known for their interesting optoelectronic properties[1]. Phenylene-ethynylene (PE) dendrimers behave as light-harvesting antennae where unidirectional exciton transfer occurs along a series of linear, conjugated fragments connected via meta-junctions on phenylene rings. Thus, PE dendrimers have received much interest as artificial photosynthetic systems. Recent theoretical investigations based on semiclassical dynamics simulations[2] have indicated that the unidirectional energy transfer involves a cascade of conical intersections and is mediated by a sequential transfer of vibrational excitation involving a collective acetylene-bond stretching within each linear fragment.

We investigated the electronic structure of a series of PE chains with various meta-substitution patterns among linear fragments of different lengths. TD-DFT calculations showed that the electronic states involved in the energy transfer are almost pure single excitations localised on linear fragments, which allows a first-order description in terms of near-frontier π-orbitals. Calculations based on the extended H́uckel approach confirmed that the highly-conjugated linear fragments bear some similarity with polyene chains when the number of units increases. In contrast, meta-substitution almost breaks this conjugation, resulting in orbitals that tend to localise on the linear fragments. In addition, we rationalised how the propagation of vibrational excitation through acetylene bonds is directly related to the redistribution of electron density that characterises the exciton transfer. This work is the basis for the production of semi-empirical-type models to be used ultimately in quantum dynamics simulations of such energy transfer processes.

S.F. Swallen, R. Kopelman, J.S. Moore, and C. Devadoss, *Journal of Molecular Structure* 485–486 (1999) 585–597.

*Intervenant

†Auteur correspondant: emmeline.ho@umontpellier.fr

‡Auteur correspondant: benjamin.lasorne@univ-montp2.fr

S. Fernandez-Alberti, V. D. Kleiman, S. Tretiak, and A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 7535–7542.

Modélisation globale et compacte de surfaces d'énergie potentielle

Yann Cornaton*[1] and Robeto Marquardt[2]

[1]LAboratoire de Mathématiques et PhySique (LAMPS) – Université de Perpignan Via Domitia : EA4217 – 52, avenue Paul Alduy 66860 Perpignan cedex, France

[2]Institut de Chimie de Strasbourg – université de Strasbourg, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR7177 – 1 rue Blaise Pascal BP 296R8 67008 STRASBOURG CEDEX, France

Résumé

Les surfaces d'énergie potentielle (SEP), en chimie, sont des hypersurfaces à 3N-6 dimensions (où N est le nombre d'atomes dans le système étudié) décrivant l'énergie d'un système chimique en fonction de sa conformation. Leur modélisation est utilisée dans plusieurs domaines tels que le calcul des spectres vibrationnels ou les études de dynamique quantique nucléaire.
Les formules les décrivant disponibles dans la littrature consistent généralement en des expansions polynomiales à des ordres très élevés. Bien qu'elles puissent atteindre une très grande précision autour d'une géométrie d'équilibre, elles présentent très rarement un caractère global et font appel à un très grand nombre de paramètres ajustables (plusieurs centaines de paramètres pour des molécules triatomiques), ce qui rend leur exploitation compliquée.
Je présenterai ici mes travaux sur le développement de nouvelles formules compactes pour modéliser les SEP de manière globale tout en conservant une précision spectroscopique.

*Intervenant

Effect of a dc bias field on the nonlinear complex susceptibility and dynamic magnetic hysteresis of antiferromagnetic nanoparticles

Bachir Ouari*[1]

[1]ouari – 1University of Tlemcen, Physics department, BP 119 Chetouane, Tlemcen, Algeria, Algérie

Résumé

The magnetic dynamic hysteresis (DMH) of antiferroparamagnetic nanoparticles in superimposed ac and dc magnetic fields of arbitrary amplitude is considered using Brown's continuous diffusion model. [1,2] The nonlinear complex susceptibility and DMH loops of an individual antiferromagnetic nanoparticle are evaluated and compared with the linear regime for extensive ranges of the anisotropy, the ac and dc magnetic fields, damping, and the specific antiferromagnetic parameter. It is shown that the shape and area of the DMH loops of antiferromagnetic particles is substantially altered by applying a dc field that permits tuning of the specific magnetic power loss in the nanoparticles [3].

*Intervenant

Ultrafast Heme-CO dissociation triggered by strong vibronic couplings

Miquel Huix-Rotllant*[1]

[1]CNRS - Université Aix-Marseille – Université Aix-Marseille – Aix-Marseille Université – CNRS , ICR UMR7273 Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13013 Marseille, France

Résumé

Globular hemeproteins play a central role in living organisms as transport of gazeous diatomic molecules in red blood cells. The prostetic group contains a heme with a ferrous metal center, which binds on one side to the protein and on the other side to a diatomic molecule (CO, NO, O2,...). An ultrafast dissociation of the Fe-gas molecular bond occurs upon excitation of the porphyrin chromophore. The details of this photochemical reaction (discovered a century ago) are still elusive. During the photolysis, the iron center undergoes a spin transition from a singlet to a quintet state typical of iron spin-crossover complexes. Recent experiments have shown that this could occur in less than 100 fs thanks to strong vibronic couplings. In this talk, I will present a model Hamiltonian and the resulting dynamics for a prototypical His-Heme-CO complex that represents the spin-crossover process and the photolysis upon excitation to the lowest porphyrin band. The model contains 12 vibrations that include the most important vibronic effects as well as a dissociation coordinate. The electronic states consist of a manifold of 19 singlet states, 20 triplet states and 20 quintet states, as well as the vibronic couplings within each manifold and the spin-orbit couplings between the different manifolds. The results show that the wavepacket moves away from the Franck-Condon region very rapidly, in a region where strong spin-orbit couplings allow the spin-crossover transition to occur very efficiently.

*Intervenant

Analyse des mouvements globaux dans les enzymes GST

Pierre Ghesquiere* , Patrick Senet[1], Patrice Delarue[2], Paul Grassein[2], Adrien Nicolaï[2], and Fabrice Neiers[3]

[1]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – CNRS : UMR6303 – France
[2]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – CNRS : UMR6303, Université de Bourgogne – 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France
[3]Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation (CSGA) – Université de Bourgogne, Institut national de la recherche agronomique (INRA) : UMR1324, CNRS : UMR6265 – Bât. CSG - 9E Bd Jeanne d'Arc - 21000 Dijon, France

Résumé

Les protéines humaines Gluthation Transférase sont une classe d'enzyme en action dans les processus de détoxification cellulaire, par conjugaison d'espèces électrophiles avec un glutathion ; ce sont ainsi des candidats naturels pour le développement de nouvelles stratégies thérapeutiques. Il est supposé que l'activité de ces enzymes, composées de deux chaînes symétriques, passe par l'utilisation de quatre sites d'adsorption de ligands dont deux pour le glutathion et l'objectif de cette étude réside en particulier dans la compréhension des modes d'ouverture ou de fermeture de ces poches, caractérisant ainsi l'adsorption de différentes cibles biologiques.

Dans cette optique, la modélisation du comportement de ces protéines, à l'état naturel, ou en présence de glutathion et/ou d'un ligand, a été entreprise par des simulations de dynamique moléculaire classique, afin de pouvoir reproduire, caractériser et quantifier, les différents modes globaux à l'œuvre dans le mouvement de ces systèmes.

En premier lieu, différents critères de similarité sont calculés sur les structures obtenues, en particulier en comparant les angles internes aux deux chaînes, afin de pouvoir justifier de la convergence des différentes trajectoires et de caractériser les différentes conformations représentatives de la structure de la protéine.
Ensuite, le mouvement des ligands est étudié afin de visualiser leurs entrées et sorties dans les sites de la protéine, par le suivi de leur proximité relative et au centre des sites. Ces mouvements sont alors mis en relation avec une analyse fine des poches, et des zones de contact entre les deux chaînes en vue de saisir leur interdépendance. Les différents comportements des ligands sont donc interprétés en vue de leur structure chimique, afin d'apporter un potentiel prédictif à ce modèle.
Enfin, une analyse des composantes principales du mouvement est effectuée sur les coordonnées internes de la protéine et couplée avec une analyse de ses modes normaux de vibration à basse fréquence. Ces deux techniques d'analyse permettent alors de localiser les zones de forte mobilité de l'enzyme et donc celles responsables de l'ouverture de ses sites d'adsorption.

*Intervenant

Distribution de l'eau dans le site actif de l'oncoprotéine NRas par dynamique QM/MM

Ruth Tichauer*[1] and Marie Brut†[1]

[1]Laboratoire dánalyse et dárchitecture des systèmes [Toulouse] (LAAS) – Institut National Polytechnique [Toulouse], Institut National des Sciences Appliquées - Toulouse, Université Paul Sabatier - Toulouse 3, Centre National de la Recherche Scientifique : UPR8001 – 7 Av du colonel Roche 31077 TOULOUSE CEDEX 4, France

Résumé

Associées à plus de 30% de toutes les tumeurs humaines, les mutations somatiques du gène RAS favorisent l'oncogenèse de certains cancers et sont des marqueurs de mauvais pronostic. Pour cette raison, la voie de signalisation RAS attire depuis 20 ans une attention considérable en tant que cible pour la thérapie anticancéreuse. Beaucoup de stratégies ont été proposées pour inhiber l'oncoprotéine Ras, mais aucun inhibiteur pharmacologique efficace n'a atteint le stade clinique. Afin de proposer de nouvelles stratégies thérapeutiques efficaces, il est essentiel d'acquérir une meilleure connaissance de la structure et de l'activité GTPase de ces protéines à l'échelle atomique. Ce travail est mené par des calculs QM/MM dynamiques, sur les formes natives et mutées sur site Q61 de Nras, cible majeur des mélanomes en particulier. Nous montrons notament de quelle manière la distribution de l'eau est affectée par les mutations et peut être reliée à la modulation de l'hydrolyse.

*Auteur correspondant: rhtichau@laas.fr
†Intervenant