

5-6 Novembre 2015

Amphi Schwartz,
IMT, Université Paul Sabatier, Toulouse

Programme et Abstracts



Bienvenue aux TouCAM 2015 !**5 - 6 Novembre 2015**

Ces journées s'adressent aux chercheurs toulousains, concepteurs et utilisateurs de méthodes numériques spécifiques au calcul atomique et moléculaire. Elles visent en premier lieu à favoriser les interactions et renforcer les liens des équipes au niveau local. La communauté toulousaine mettant en œuvre la simulation à l'échelle atomique est aujourd'hui importante. Les investissements réalisés au niveau du mésocentre de calcul régional CALMIP, récemment renouvelé, sont un indicateur révélateur de l'activité du nœud toulousain.

Pour cette première édition, les journées TouCAM réunissent 75 participants issus de 15 laboratoires différents.

Ces journées seront l'occasion de partager sur les méthodes et développements de chaque équipe concernée, mais aussi sur les thématiques et besoins pouvant profiter d'échanges au sein notre communauté. Ce partage doit permettre de développer la mutualisation des outils, des acquis, mais aussi de faciliter et d'initier des collaborations sur des sujets novateurs.

Nous vous souhaitons de belles journées,

COMITE D'ORGANISATION

Marie Brut (LAAS)
Anne Hémeryck (LAAS)
Fabienne Alary (LCPQ)
Iker Del Rosal (LPCNO)
Boris Dintrans (OMP, Directeur CALMIP)

COMITE SCIENTIFIQUE

Marie Brut (LAAS)
Anne Hémeryck (LAAS)
Fabienne Alary (LCPQ)
Iker Del Rosal (LPCNO)
Phuong Mai Dinh (LPT)
Boris Dintrans (OMP, Directeur CALMIP)
Corinne Dufaure-Lacaze (CIRIMAT)
Iann Gerber (LPCNO)
Christine Lepetit (LCC)
Nicolas Renon (responsable calcul scientifique CALMIP)
Nathalie Tarrat (CEMES)



SPONSORS



Jeudi 5 novembre

Session d'ouverture

8:50 | **Introduction aux Journées TouCAM**

A. Hémerlyck, M. Brut (LAAS)

Modérateur

Marie Brut

9:00 | **OI1. Présentation du MésoCentre CALMIP**

N. Renon, B. Dintrans (CALMIP)

9:40 | **Présentation des Labos du Paysage Toulousain**10:20 | *Pause Café*

Session 1. Magnétisme

Modérateur

Iann Gerber

10:40 | **Présentation des Labos du Paysage Toulousain**11:00 | **O1. Electronic structure of the Co(0001)/MoS₂ interface from 1st principles investigations**

T. Garandel (CEMES)

11:20 | **O2. Structure électronique et propriétés magnétiques d'alliages d'Heusler demi-métalliques**

B. Pradines (CEMES)

11:40 | **O3. Étude théorique des propriétés magnétiques**

N. Suaud (LCPQ)

12:00 | **Présentations Flash Posters**12:30 | *Buffet – Session Posters*

Session 2. Surfaces

Modérateur

Anne Hémerlyck

14:00 | **OI2. TDDFT dynamics of atomic impurities in ⁴He nanodroplets at zero temperature**

M. Barranco (Univ. Barcelona)

14:40 | **O4. Etudes expérimentale et théorique des mécanismes d'action d'inhibiteurs de corrosion localisée de l'aluminium**

M-L. Bonnet (CIRIMAT)

15:00 | **O5. Ab initio thermodynamics of surface properties of ruthenium and rhenium nanoparticles**

L. Cusinato (LPCNO)

15:20 | **O6. Identification de besoins en méthodes numériques pour l'exploration de la réactivité de surface d'apatites biomimétiques : adsorption de nucléotides et autres (bio)molécules d'intérêt**

C. Drouet (CIRIMAT)

15:40 | *Pause Café*

Session 3. Interfaces

Modérateur

Lionel Calmels

16:10 | **O7. Effects of strain state and shell thickness on the properties of Fe@Au: core-shell nanoparticles: A DFT study**

M. Benoit (CEMES)

16:30 | **O8. Coupling Activation Relaxation Technique to first principles calculations: a new way to understand the growth of silica on silicon**

N. Salles (LAAS)

- 16:50 | **O9. Etude multi-niveaux des premières étapes du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'aluminium (111): DFT et Monte Carlo cinétique**
M. Guiltat (LAAS)
- 17:10 | **O10. First-principles study and thermodynamic model of vacancy-hydrogen clusters in nickel**
D. Connétable (CIRIMAT)

Vendredi 6 novembre

Session 4. Systèmes Biologiques

Modérateur

Marie Brut

- 9:00 | **O13. Chimie quantique et parallélisme massif**
A. Scemama (LCPQ)
- 9:40 | **O11. NMR Structure and Dynamics of the Agonist Dynorphin Peptide Bound to the Human Kappa Opioid Receptor**
G. Czaplicki (IPBS)
- 10:00 | **O12. Characterizing Energy Landscapes of Small Peptides**
K. Molloy (LAAS)
- 10:20 | *Pause Café*

Session 5. Transfert d'électrons

Modérateur

Corinne Dufaure

- 10:40 | **O13. Modélisation des états excités pour l'étude de la photochimie**
J-L. Heully (LCPQ)
- 11:00 | **O14. Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle**
J. Sanz Garcia (LCPQ)
- 11:20 | **O15. Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds**
E. Mangaud (LCAR)
- 11:40 | **O16. Doping mechanism and electronic transport of polyiodide molecules adsorbed on carbon-based systems**
D. Tristant (LPCNO)
- 12:00 | *Buffet – Session Posters*

Session 6. Dynamique

Modérateur

Fabienne Alary

- 14:00 | **O17. Applications de la méthode DFTB à l'étude d'agrégats moléculaires : simulations à température finie**
A. Simon (LCPQ)
- 14:20 | **O18. Caractérisation structurale, thermodynamique et dynamique d'agrégat de molécule d'eau contenant des espèces sulfureuse**
K. Korchagina (LCPQ)
- 14:40 | **O19. Prédiction théorique du fractionnement isotopique appliquée aux sciences de la Terre**
M. Méheut (GET)
- 15:00 | **O20. Calculs d'Interaction de configuration et Monte Carlo quantique : présentation des codes QUATUM PACKAGE et QMC=CHEM**
T. Applencourt (LCPQ)
- 15:20 | *Conclusion*

Contributions Orales

OI1. Présentation du MésoCentre CALMIP

N. Renon, B. Dintrans (CALMIP)

OI2. TDDFT dynamics of atomic impurities in ⁴He nanodroplets at zero temperature

M. Barranco (Univ. Barcelona)

OI3. Chimie quantique et parallélisme massif

A. Scemama (LCPQ)

O1. Electronic structure of the Co(0001)/MoS₂ interface from 1st principles investigations

T. Garandel (CEMES)

O2. Structure électronique et propriétés magnétiques d'alliages d'Heusler demi-métalliques

B. Pradines (CEMES)

O3. Étude théorique des propriétés magnétiques

N. Suaud (LCPQ)

O4. Etudes expérimentale et théorique des mécanismes d'action d'inhibiteurs de corrosion localisée de l'aluminium

M-L. Bonnet (CIRIMAT)

O5. Ab initio thermodynamics of surface properties of ruthenium and rhenium nanoparticles

L. Cusinato (LPCNO)

O6. Identification de besoins en méthodes numériques pour l'exploration de la réactivité de surface d'apatites biomimétiques : adsorption de nucléotides et autres (bio)molécules d'intérêt

C. Drouet (CIRIMAT)

O7. Effects of strain state and shell thickness on the properties of Fe@Au: core-shell nanoparticles: A DFT study

M. Benoit (CEMES)

O8. Coupling Activation Relaxation Technique to first principles calculations: a new way to understand the growth of silica on silicon

N. Salles (LAAS)

O9. Etude multi-niveaux des premières étapes du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'aluminium (111): DFT et Monte Carlo cinétique

M. Guiltat (LAAS)

O10. First-principles study and thermodynamic model of vacancy-hydrogen clusters in nickel

D. Connétable (CIRIMAT)

O11. NMR Structure and Dynamics of the Agonist Dynorphin Peptide Bound to the Human Kappa Opioid Receptor

G. Czaplicki (IPBS)

O12. Characterizing Energy Landscapes of Small Peptides

K. Molloy (LAAS)

O13. Modélisation des états excités pour l'étude de la photochimie

J-L. Heully (LCPQ)

O14. Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle

J. Sanz Garcia (LCPQ)

O15. Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds

E. Mangaud (LCAR)

O16. Doping mechanism and electronic transport of polyiodide molecules adsorbed on carbon-based systems

D. Tristant (LPCNO)

O17. Applications de la méthode DFTB à l'étude d'agrégats moléculaires : simulations à température finie

A. Simon (LCPQ)

O18. Caractérisation structurale, thermodynamique et dynamique d'agrégat de molécule d'eau contenant des espèces sulfureuse

K. Korchagina (LCPQ)

O19. Prédiction théorique du fractionnement isotopique appliquée aux sciences de la Terre

M. Méheut (GET)

O20. Calculs d'Interaction de configuration et Monte Carlo quantique : présentation des codes QUATUM PACKAGE et QMC=CHEM

T. Applencourt (LCPQ)

Contributions Posters

P1. Spin-polarized two-dimensional electron gas at spinel/spinel oxide interfaces

Rémi Arras, Lionel Calmels

P2. The gold/ampicillin interface at the nanoscale

Xavier Fenouillet, Magali Benoit, Nathalie Tarrat

P3. DFT Calculations for predicting morphology evolution of cobalt nanoparticles

Van Bac Nuyen, Magali Benoit, Hao Tang

P4. Two new phases of boron carbides designed from first principles

A. Jay, N. Vast, O. Hardouin Duparc, J. Sjakste

P5. P5. Equilibre en phase gazeuse des composés d'aluminium et d'oxygène

Vincent Baijot, Jean-Marie Ducéré, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, Alain Estève

P6. Disaccharide self-assembly behavior on metal surfaces

Sabine Abb, Ludger Harnau, Christian Schön, Juan Cortés, Stephan Rauschenbach, Klaus Kern

P7. Etude théorique des étapes initiales de l'oxydation de l'aluminium sous contrainte mécanique

Jean-Marie Ducéré, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, Alain Estève

P8. Étude DFT de la chimie des interfaces formées lors du dépôt de CuO sur Al(111)

Mathilde Guiltat, Mehdi Djafari Rouhani, Alain Estève, Anne Hémercyck

P9. Modélisation du procédé technologique « ALDO » pour le dépôt d'oxydes ultraminesces : compréhension des mécanismes de croissance de Mg sur Ag(111)

Amani Migaou, Mathilde Guiltat, Brice Sarpi, Georges Landa, Sébastien Vizzini, Anne Hémercyck

P10. Criblage in silico des mutations des oncoprotéines Ras

Ruth Tichauer, Mehdi Djafari Rouhani, Georges Landa, Marie Brut

P11. A DFT study of the influence of a cathode surface state on its dark current emission

M. Márquez-Mijares, B. Lepetit, D. Lemoine

P12. Etude de l'interaction de pesticides : l'atrazine, la métamitronne et le fenhexamide avec la matière minérale du sol par des méthodes de chimie théorique

B. Belzunces, S. Hoyau, M. Benoit, N. Tarrat, J. Cuny, F. Bessac

P13. Vers des complexes de fer(II) luminescents ?

Isabelle M. Dixon, Fabienne Alary, Martial Boggio-Pasqua, Jean-Louis Heully

P14. Mise en œuvre d'une implémentation d'un potentiel à transfert de charges dans un code dynamique moléculaire pour l'étude du système Ni-O contenant des défauts de types lacunaires

EH. Megchiche, H. Zenia, C. Mijoule

P15. Etude des effets du désordre configurationnel dans les liquides sur le fractionnement des isotopes du silicium

R. Dupuis, M. Benoît, M. Méheut

Abstracts des Contributions Orales

OI1. Le mésocentre régional CALMIP

Boris Dintrans, Nicolas Renon *

CALMIP, Espace Clément ADER, 3 rue Caroline Aigle, 31400 TOULOUSE

* *boris.dintrans@irap.omp.eu, nicolas.renon@univ-tlse3.fr*

CALMIP est aujourd'hui le premier mésocentre de calcul inter-universitaire en France, au service des recherches académique et privée de la région Midi-Pyrénées. 200 projets de recherche, impliquant plus de 500 chercheurs de 30 laboratoires, calculent quotidiennement sur CALMIP. Nous présenterons dans un premier temps les principales caractéristiques du mésocentre, sa structuration et son fonctionnement, l'évolution de ses moyens de calcul et bientôt aussi de stockage, et donnerons quelques éléments de sa prospective pour les années à venir. Nous ferons ensuite un focus particulier sur les thématiques scientifiques des TOUCAM 2015 fortement consommatrices de ressources CALMIP, à savoir la chimie quantique et la physico-chimie des matériaux, via notamment un panorama des codes de simulation utilisés (Gaussian, Vasp...), leur historique sur le mésocentre et les tendances matérielles et logicielles à venir pour ces domaines traditionnellement gourmands en calcul.

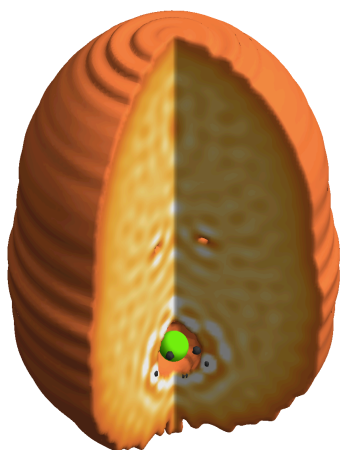
OI2. TDDFT dynamics of atomic impurities in ^4He nanodroplets at zero temperature

Manuel Barranco *

Laboratoire des Collisions, Agrégats, Réactivité, IRSAMC, UMR 5589, CNRS et Université Paul Sabatier-Toulouse, et Departament ECM, Facultat de Física. Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (Spain)

* manuel@ecm.ub.edu

I will present results of a series of simulations ¹⁻⁷ obtained within TDDFT for the real time dynamics of neutral atoms and cations immersed in helium nano droplets at zero temperature, comparing them with experiments whenever possible. Potential applications and limitations of the method will be discussed.



Snapshot of the dynamic evolution of a Ba^+ cation (green) immersed in a $^4\text{He}_{1000}$ droplet. On top of it, near the center of the droplet, it can be seen a vortex ring nucleated during the sinking of the cation produced by photoionization of a neutral Ba atom at the surface of the droplet.

Mots-clés : TDDFT; helium droplets; superfluidity.

Références

- ¹ A. Hernando et al, PCCP 14, 3996 (2012).
- ² N.B. Brauer et al, PRL 111, 153002 (2013).
- ³ D. Mateo et al, PCCP 15, 18388 (2013).
- ⁴ D. Mateo et al, JCP 140, 131101 (2014).
- ⁵ von Vangerow et al, JPC A 118, 6604 (2014).
- ⁶ A. Leal et al, PCCP 16, 23206 (2014).
- ⁷ A. Leal et al, PRB 90, 224518 (2014).

OI3. Chimie quantique et parallélisme massif

Anthony Scemama *

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

* *scemama@irsamc.ups-tlse.fr*

L'évolution des supercalculateurs repose sur les choix technologiques que font les constructeurs. Ces choix sont soumis à plusieurs contraintes telles que le coût de fabrication, ou le coût de fonctionnement de la machine (et même le marketing !). Ainsi, les évolutions technologiques ne sont pas toujours en accord avec les algorithmes et les implémentations que nous utilisons aujourd'hui en chimie quantique. Dans cet exposé je présenterai vers quel type de machine nous allons, quelles sont les conséquences sur nos programmes actuels et quelques algorithmes alternatifs mieux adaptés aux machines du futur.

Session 1

Magnétisme

O1. Electronic structure of the Co(0001)/MoS2 interface from first principles investigations

Thomas Garandel¹, R. Arras¹, X. Marie², P. Renucci², L. Calmels¹

¹ CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

² Université de Toulouse, INSA-CNRS-UPS, LPCNO, 135 Av. de Rangueil, 31077 Toulouse, France

* thomas.garandel@cemes.fr

The valley index in two-dimensional semiconductor crystals based on transition metal dichalcogenide (TMDC) monolayers (MoS₂, WS₂ ...) ¹ could constitute a novel degree of freedom to carry and process information. Electrical generation and control of valley-polarized carriers, constitutes a key point for the use of this valley degree of freedom in nanoelectronics, and yet remains a formidable challenge. Due the unique correlation between spin and valley indices of electric carriers in these materials ², this crucial step is directly linked to the ability to electrically inject spin polarized (and energy selected) carriers in TMDC. Ferromagnetic metals constitute good potential candidates for such an injection. We used first principles methods based on the density functional theory ³ to investigate the atomic and electronic structure at the interface between *hcp* cobalt and a single MoS₂ layer. Several possible interface atomic structures have been considered, from which we have selected the system which corresponds to the lowest ground state energy. Covalent bonding between Co and S atoms strongly modifies the electronic structure of the MoS₂ layer which behaves like a metal at the interface with cobalt. We give details on the magnetic moments of Co, S and Mo atoms at the interface, and on the nature and spin-polarization of the electron states at the Fermi level. This interface could be used to promote electrical spin-injection from a cobalt electrode to a single MoS₂ layer.

Mots-clés : Semiconducteurs bidimensionnels, MoS₂, spintronique, injection de spin

Références

¹ K.F. Mak *et al.*, Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010)

² D. Xiao *et al.*, Phys. Rev. Lett 108, 196802 (2012)

³ K. Dolui *et al.*, Phys. Rev. B 90, 041401R (2014)

O2. Structure électronique et propriétés magnétiques d'alliages d'Heusler demi-métalliques

Barthélémy Pradines *¹, Rémi Arras¹, Lionel Calmels¹

¹ CEMES, CNRS & Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

* barthelemy.pradines@cemes.fr

Les dernières années ont vu naître un engouement croissant pour la famille des alliages d'Heusler¹. Ces derniers promettent en effet d'être des matériaux particulièrement intéressants pour des applications en électronique de spin, entre autre à cause du caractère demi-métallique (conducteur pour un spin et isolant pour l'autre) prédit théoriquement pour certains membres de cette famille.

Notre étude se focalisera sur l'alliage d'Heusler demi-métallique Co₂MnSi. Les résultats présentés montreront comment les propriétés de cet alliage varient au voisinage d'une interface. Nous décrirons aussi ses propriétés magnétiques dynamiques et en particulier l'évolution du coefficient de Gilbert² qui caractérise l'amortissement de la précession de l'aimantation dans ce matériau. Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et ont été effectués avec le code FP-LAPW *Wien2K*³ ainsi qu'avec le code SPR-KKR⁴ basé sur la théorie des diffusions multiples.

Mots-clés : Matériaux magnétiques, spintronique, interfaces, demi-métallicité, propriétés magnétiques dynamiques

Références

¹ Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. S. P, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*, *Progress in Solid State Chemistry* 39, 1–50 (2011).

² Gilbert, T.L. (1955), A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetic field, *Physical Review* 100: 1243.

³ P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and Joachim Luitz, *Wien2k, an augmented planewave + local orbitals program for calculating crystal properties*. (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, 2001).

⁴ Ebert, H., Ködderitzsch, D. & Minár, J. *Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications*. *Rep. Prog. Phys.* 74, 096501 (2011).

O3. Étude théorique des propriétés magnétiques

N. Suaud^{*1}, N. Ben Amor¹, E. Cadot², E. Coronado³, A. Gaita-Arino³, N. Guihéry¹, C. de Graaf⁴, X. Lopez⁴, J.M. Poblet⁴

¹ Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Toulouse

² Institut Lavoisier, Versailles

³ ICMOL, Université de Valencia, Espagne

⁴ Université de Tarragona, Espagne

* suaud@irsamc.ups-tlse.fr

Les polyoxométallates (POMs) sont des composés dont les propriétés intéressent une vaste communauté scientifique. A partir de "briques élémentaires" (MO_6 , M=Mo, W ou V principalement), les expérimentateurs savent façonner d'étonnantes architectures nanoscopiques comptant de quelques (6-10) à plusieurs centaines de centres métalliques, incluant éventuellement des éléments paramagnétiques. Les propriétés magnétiques issues des interactions entre les électrons délocalisés et ceux des sites paramagnétiques, sont particulièrement attractives dans le domaine de l'électronique moléculaire (stockage d'information) et de l'informatique quantique. De plus, le caractère oxydant des POM permet de les associer à des entités conductrices, supra-conductrices, photosensibles, ..., dans le but d'obtenir des composés multifonctionnels.

La compréhension et le contrôle de ces propriétés constituent donc un enjeu crucial tant d'un point de vue technologique que fondamental. Cela requiert une connaissance approfondie des mécanismes électroniques microscopiques à l'origine de ces propriétés et des traitements sophistiqués des effets collectifs.

Cependant, le caractère fortement corrélé des électrons de ces systèmes impose un traitement explicite des phénomènes de corrélation dynamique. Cela s'avère extrêmement coûteux en ressources informatiques et de telles méthodes ne peuvent être appliquées à des POM en entier du fait de leur trop grande taille, sauf sur le plus petit d'entre eux (Mo_6O_{19}).

Dans cet exposé je montrerai la précision d'une approche associant le calcul des interactions locales par des méthodes *ab initio* (appliquées à des fragments immergés) au calcul des propriétés collectives à l'aide de hamiltoniens modèles (Hubbard, t-J étendu). Je présenterai aussi comment il est ainsi possible de comprendre l'origine de ces propriétés, de prévoir l'effet de l'application d'un champ électrique ou de proposer des modifications chimiques susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques de ces composés.

Mots-clés : magnétisme, calculs ab initio, hamiltoniens modèles, hamiltoniens effectifs

Session 2

Surfaces

O4. Etudes expérimentale et théorique des mécanismes d'action d'inhibiteurs de corrosion localisée de l'aluminium

Marie-Laure Bonnet*¹, Fatah Chiter^{1,2}, Anh Son Nguyen¹, Nadine Pébère¹, Hao Tang², Corinne Lacaze-Dufaure¹

¹ Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS/INPT/CNRS ENSIACET, 4 Allée Emile Monso – CS 44362, 31030 Toulouse, France.

² CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse, France

* *marielaure.bonnet@ensiacet.fr*

L'aluminium est le métal le plus abondant sur terre. Il est de plus léger et très facilement recyclable. Il possède une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'une protection naturelle contre la corrosion grâce à la présence sur sa surface d'une couche d'oxyde. Mais des problèmes de corrosion localisée (corrosion par piqûre notamment) sont rencontrés.

Les chromates et bichromates sont les inhibiteurs de corrosion les plus utilisés pour protéger ces matériaux. Cependant ils ont été interdits par l'union européenne¹ car ils sont reconnus toxiques. La recherche d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement est donc primordiale. Dans cette voie, de nombreuses études expérimentales ont montré que la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) et ses dérivés sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour les alliages de magnésium², cuivre³ et aluminium⁴⁻⁵. Mais il existe peu d'études théoriques sur ce sujet. Afin de mieux comprendre le mode d'action de la 8-HQ et ses dérivés pour la protection de l'aluminium, nous avons mené simultanément des essais expérimentaux et des simulations numériques. Il a été possible :

- de démontrer expérimentalement l'efficacité de ces inhibiteurs par le tracé de courbes de polarisation et par des relevés d'impédance électrochimique réalisés sur un substrat d'aluminium pur,
- d'utiliser les outils de la physico-chimie quantique (DFT) afin de déterminer le mode d'adsorption des molécules sur la surface Al(111)⁶,
- de simuler l'attaque de O₂ sur la surface Al(111) en présence des molécules d'inhibiteurs chimisorbées sur la surface métallique pour démontrer l'action inhibitrice de la 8-HQ sur la réaction de réduction de l'oxygène, qui est à la base du mécanisme de corrosion (réaction cathodique).

Ces travaux nous ont permis d'identifier des facteurs favorables aux processus d'inhibition afin de poursuivre la recherche de nouvelles espèces et de nouveaux procédés qui pourraient assurer une protection contre la corrosion avec une efficacité comparable à celle des chromates.

Mots-clés : Surface, Corrosion, Aluminium

Références

¹ Union européenne ; Directive 2002/95/CE

² H. Gao, Q. Li, Y. Dai, F. Luo, H.X. Zhang, *Corrosion Science* 52, 1603 (2010).

³ G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, J. R. Vilche, *Corrosion Science* 40, 1915 (1998).

⁴ L. Garrigues, N. Pébère, F. Dabosi, *Electrochimica Acta* 41, 1209 (1996).

⁵ S. Marcelin, N. Pébère, *Corrosion Science* in press.

⁶ F. Chiter, C. Lacaze-Dufaure, H. Tang, N. Pébère, *Physical Chemistry Chemical Physics* volume, 22243 (2015).

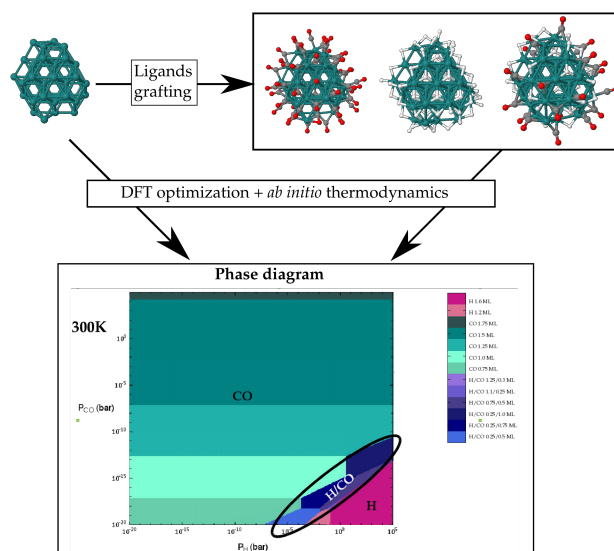
O5. Ab initio thermodynamics of surface properties of ruthenium and rhenium nanoparticles

Lucy Cusinato ^{*1}, Iker del Rosal ¹, Romuald Poteau ¹

¹ LPCNO, 135 Avenue de Ranguéil, 31077 Toulouse, France

* lucy.cusinato@insa-toulouse.fr

The Fischer-Tropsch synthesis is a widely known catalytic reaction that converts carbon monoxide and hydrogen into liquid hydrocarbons: $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$. Usually achieved within heterogeneous catalysis¹, nanocatalysts have also proven to be of interest as their special structural and electronic properties enhance their catalytic activity for Fischer-Tropsch synthesis as well as for a large range of reactions². From the theoretical point of view, the study of such reactions implies the understanding of the nanocatalyst surface steric and electronic effects in order to be able to design relevant models usable as starting point for reactivity studies. One important point to take into account is the catalyst coverage, according to the experimental pressure and temperature conditions. Ab initio thermodynamics³ applied to nanoparticles covered with H, CO or H and CO coadsorbed leads to (T,p) diagrams (see figure), exhibiting stability domains for a wide range of experimental conditions. On hydrogenated ruthenium surfaces, the maximum coverage is of $1H/Ru_{\text{surface}}$ ⁴. The same methodology applied to hydrogenated ruthenium nanoparticles evidence a larger saturation coverage, in agreement with experimental observations⁵. Calculations on nanoparticles with coadsorbed CO and H give insight on the H/CO coverage under experimental conditions and therefore allows to perform reactivity studies on realistic models of nanocatalysts. This computational strategy exemplified in the case of ruthenium nanoparticles for the Fischer-Tropsch reaction can be applied to any metallic nanoparticle. Therefore, theoretical results on small rhenium nanoparticles⁶, for which no experimental data regarding the surface coverage are available, are also shown.



Mots-clés : ab initio thermodynamics, metallic nanoparticles, Fischer-Tropsch synthesis, H/CO coadsorption.

Références

- ¹ S. Shetty, R. A. van Santen, *Catalysis Today* 171, 168 (2011).
- ² G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 9212 (2008) ; X. Quek, Y. Guan, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *Chem. Cat. Chem.* 3, 1735 (2011).
- ³ K. Reuter and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 65, 35406 (2001).
- ⁴ I. del Rosal, L. Truffandier, R. Poteau, and I. C. Gerber., *J. Phys. Chem. C* 115, 2169 (2011).
- ⁵ J. Garcia-Anton, M. R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, and H.-H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2074 (2008).
- ⁶ T. Ayvali, P. Lecante, P-F Fazzini, A. Gillet, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemComm* 50, 10809 (2014).

O6. Identification de besoins en méthodes numériques pour l'exploration de la réactivité de surface d'apatites biomimétiques : exemple de l'adsorption de nucléotides et autres (bio)molécules d'intérêt

C. Drouet ^{*1}, A. Grunenwald¹, H. El-feki²

¹ CIRIMAT Institut Carnot, Université de Toulouse, UMR CNRS/INPT/UPS 5085, Ensiacet, 4 allée E. Monso, 31030 Toulouse cedex 4

² Laboratoire de l'Environnement et de Sciences de Matériaux (MESLAB), Faculté des sciences de Sfax, BP 802 3018 Sfax, Tunisia

* Christophe.Drouet@ensiacet.fr

Les apatites nanocristallines biomimétiques sont des phosphates de calcium, éventuellement (poly)substitués, présentant la structure cristallographique « apatite » mais un état de surface particulier (plus proche du phosphate octocalcique) qui sera rappelé ici. Ces composés sont analogues à la partie minérale des os. Que ce soit au niveau de la réactivité du minéral osseux *in vivo*, ou de phénomènes de diagénèse osseuse (*postmortem*), ou encore d'analogues de synthèse pour la fabrication de biomatériaux, les cristaux d'apatite mettent en jeu une grande réactivité de surface par le biais d'échanges ioniques et d'adsorption de (bio)molécules organiques variées.

En prenant pour exemple le domaine de la paléoanthropologie, l'adsorption d'ADN sur cristaux d'apatites osseuse ou dentaire est considérée comme un processus clé permettant de protéger l'ADN contre des agressions extérieures, parfois sur de grandes périodes de temps. L'étude de l'adsorption d'ADN (fragmenté ou non) mais aussi de ses « briques élémentaires », les nucléotides, sur des substrats apatitiques peut permettre de mieux appréhender comment ce type de molécules peut interagir avec la surface osseuse. Nous avons suivi la réactivité d'apatites biomimétiques vis-à-vis de telles biomolécules d'un point de vue expérimental, en particulier par l'étude d'isothermes d'adsorption. Ces investigations ont été réalisées non seulement avec des nucléotides simples (monophosphatés), mais aussi avec des molécules dérivées telles de l'adénosine triphosphate (ATP) ou encore d'autre molécules d'intérêt biomédical. Ces études ont fourni des premiers renseignements quant au nombre de molécules adsorbables (dans des conditions de température, pH et force ioniques données) en fonction de la concentration en solution ; et l'analyse mathématique des courbes d'isothermes nous a permis d'établir des hypothèses relatives à l'affinité d'interaction molécule/surface. Des données de spectroscopies vibrationnelles (FTIR, Raman) ont permis d'élaborer de plus certaines hypothèses sur les groupes fonctionnels de la molécule prenant vraisemblablement part à l'adsorption. Des études du même type ont par ailleurs été menées en étudiant d'autres adsorbats d'intérêt, tels que des antibiotiques, des anticancéreux, etc. *Mais aucun renseignement n'est à ce jour disponible sur l'orientation possible des (bio)molécules en question sur le substrat apatitique (ce qui est néanmoins une question majeure), ni d'une possible modification d'orientation en fonction du taux de remplissage des sites de surface ou autres subtilités.* Le développement de méthodes numériques appliquées à ces problématiques pourrait être confronté aux données expérimentales afin de permettre de faire progresser significativement les sciences de surface impliquant les apatites, que ce soit dans un but fondamental ou appliqué.

Mots-clés : Adsorption moléculaire, Apatites biomimétiques, Nucléotides, Biomatériaux, Principes actifs pour la thérapie ou le diagnostic, Diagénèse osseuse

Session 3

Interfaces

07. Effects of strain state and shell thickness on the properties of Fe@Au : core-shell nanoparticles: A DFT study

M. Benoit*¹, N. Combe¹, N. Tarrat¹, P. Benzo¹, A. Ponchet¹, M.-J. Casanove¹

¹ Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS UPR 8011, 29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France

* benoit@cemes.fr

Magnetic metallic nanoparticles (NPs) provide promising applications especially in biomedicine. The NPs properties can be easily tuned by controlling the NPs size, shape and composition. For biomedical applications, the problem of the NP oxidation can be overcome by passivating the surface with a bio-compatible metal such as gold. Experimentalists at CEMES (Toulouse), with C. Langlois at MATEIS (Lyon), have managed to grow Fe@Au core-shell NPs of ~8-10 nm using phase vapor deposition techniques.

These particles have a peculiar morphology made of an iron nanocube encapsulated by truncated gold pyramids on every cube facet¹. The structure and morphology of these NPs depend on many fabrication parameters but also on the intrinsic characteristics of the two metals brought together. In particular, the difference between the surface energies and interface energies between the two metals brought together plays an important role for the NP growth. These values being extremely difficult to measure experimentally, there is an increasing demand for simulations of realistic models, likely to bring valuable information on these parameters. In this work, the Fe/Au interface, modelled by a Fe substrate on which several gold monolayers were deposited, has been investigated using DFT.

The resulting structural, magnetic and electronic properties of the interface are presented as a function of the number of gold monolayers deposited on the Fe substrate² and of the strain at the interface³.

Implications of the calculated properties on the Fe@Au NP strain state, equilibrium morphology and surface reactivity are presented.

Références

¹C. Langlois, P. Benzo, R. Arenal, M. Benoit, J. Nicolai, N. Combe, A. Ponchet, and M. J. Casanove, *Nanoletters*, 15, 5075 (2015)

²M. Benoit, C. Langlois, N. Combe, H. Tang and M.-J. Casanove, *Phys. Rev. B* 86, 075460 (2012). and *Phys. Rev. B* 87, 119905 (2013).

³M. Benoit, N. Combe, A. Ponchet, J. Morillo, and M.-J. Casanove, *Phys. Rev. B* 90, 165437 (2014).

O8. Coupling Activation Relaxation Technique to first principles calculations : a new way to understand the growth of silica on silicon

Nicolas Salles^{*1,2}, Anne Hémercyck^{1,2}, Normand Mousseau³, Alain Estève^{1,2}, Mehdi Djafari-Rouhani^{1,4}, Nicolas Richard⁵

¹CNRS, LAAS, 7 avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

²Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

⁴Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

⁵CEA, DAM, DIF, Arpajon, France

*nsalles@laas.fr

The formation of the interface between amorphous silica and crystalline silicon through thermal oxidation has been studied extensively since the raise of silicon based Metal-Oxide-Semiconductor transistors in the 60's (see among others¹ for a review). Despite all these experimental and theoretical studies, the first steps of silicon oxidation are still badly understood and need more fundamental analysis² to get clues on interfacial layer formation and structure. Beyond this technological interest, the formation of the SiO₂/Si interface is considered as a model system for the fundamental understanding of the chemistry and basic phenomena leading to the growth of an amorphous oxide from a crystalline substrate.

In order to bring new insights on the intermediate configurations involved during interface formation, we used the Activation Relaxation Technique nouveau (ART nouveau)³. ART nouveau enables us to explore the PES (Potential Energy Surface) and to determine transition states, i.e. the different possible configurations and their corresponding energy barriers, by using the Lanczos algorithm. It has been already used to study thermal oxidation of silicon surface through an empirical potential⁴ and *ab initio* calculation (SIESTA⁵ and Big-DFT⁶) and demonstrates then its ability to help the simulation of the formation of heterogeneous interfaces. Here, to be able to describe more precisely the complex chemistry happening during the growth (such as spin transitions or charge transfers), we coupled ART nouveau to the first principles Density Functional Theory (DFT) code VASP⁷. This original method permits us to find new configurations explaining the crystalline/amorphous transition. Moreover, to cover larger length and time scales and to get a broader view of the phenomena, all atomic configurations and reaction barriers found in the DFT+ART step are added to the Kinetic Monte Carlo Code OXCAD⁸, especially designed to simulate thermal oxidation of silicon.

Références

¹ "Fundamental aspects of silicon oxidation", editor: Y. J. Chabal, Springer Series in Materials Science, Springer (2001).

² D. Hojo, N. Tokuda, and K. Yamabe, *Thin Solid Films* 515, 7892 (2007); A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani and Y. J. Chabal, *Phys. Rev. B* 79, 035317(2009).

³ G. T. Barkema and N. Mousseau, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4358 (1996); R. Malek and N. Mousseau, *Phys. Rev. E* 62, 7723 (2000); E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genevese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet, *J. Chem. Phys.* 135, 034102 (2011).

⁴ P. Ganster, L. K. Béland and N. Mousseau, *Phys. Rev. B* 86, 075408 (2012).

⁵ F. El-Mellouhi, N. Mousseau and Pablo Ordejon, *Phys. Rev. B* 70, 205202 (2004).

⁶ E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genevese, T. Deutsch, N. Mousseau and P. Pochet, *J. Chem. Phys.* 135, 034102 (2011).

⁷ G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169(1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).

⁸ A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani and G. Landa, *Surf. Sci.* 603, 2132 (2009).

O9. Etude multi-niveaux des premières étapes du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'aluminium (111): DFT et Monte Carlo cinétique

Mathilde Guiltat ^{*1,2}, Mehdi Djafari Rouhani ^{1,2}, Alain Estève ^{1,3}, Anne Hémerlyck ^{1,3}

¹ CNRS-LAAS, 7 Avenue du colonel Roche F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³ Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

* *mathilde.guiltat@laas.fr*

Les matériaux nanolaminés constitués de couches d'épaisseur nanométriques sont aujourd'hui confrontés au défi technologique de la maîtrise des couches d'interface. Plus précisément dans le cas des matériaux énergétiques multi-couches de type Al/CuO élaborés au LAAS-CNRS par pulvérisation cathodique, des couches d'interfaces inertes se forment entre les couches d'oxyde de cuivre et d'aluminium et impactent directement les performances finales des matériaux obtenus (stabilité, réactivité et libération d'énergie) : Si les couches interfaciales sont trop épaisses, la réaction d'oxydo-réduction ne peut se faire et le matériau est perçu comme éteint. Si au contraire elles sont trop fines, le matériau deviendra instable et pourra s'initier au moindre stimulus extérieur (gradient de température, de pression). Le verrou actuel pour ces nanothermites multicouches est donc un manque de connaissance de la structure et de la composition des couches et plus spécifiquement des interfaces, directement dépendantes des paramètres du procédé de dépôt technologique utilisé (température, pressions partielles ...).

Dans cet objectif, la modélisation prédictive du procédé de dépôt s'avère être stratégique pour guider les technologues vers la conception de matériaux nanostructurés avancés. Cette étude se base sur une approche multi-niveaux : dans un premier temps, des méthodes de type DFT permettent d'identifier tous les mécanismes locaux se déroulant sur une surface d'Al(111) durant le dépôt de CuO¹. Tous les résultats obtenus sont ensuite implémentés dans un code maison utilisant une méthodologie de type Monte Carlo cinétique. De cette manière, il est possible de réaliser des simulations sur des tailles de substrats proches de l'expérimental (200 x 200 nm par ex), mettant en jeu des centaines de milliers d'atomes, permettant de simuler des heures de dépôt, pour des temps de calculs de quelques heures. Ce travail est réalisé avec l'ambition de développer un outil prédictif capable d'assister et d'orienter l'expérimentateur dans ses choix technologiques. Nous présenterons ici les résultats obtenus par DFT relatifs à la chimie de CuO sur la surface d'Al(111) ainsi que différentes simulations kMC illustrant l'influence des paramètres de dépôt sur la structuration des couches. De premières comparaisons avec les résultats expérimentaux de Brune^{2,3} sur l'oxydation de la surface d'aluminium (111) sont très prometteuses.

Collaboration expérimentale : Carole ROSSI, LAAS-CNRS.

Mots-clés : croissance, DFT, Monte Carlo cinétique, nanothermite AlCuO, multi-niveaux

Références

¹ Lanthony *et al.* J. Chem. Phys. 137, 094707 (2012).

² Brune *et al.* J. Chem. Phys. 99, 2128 (1993).

³ Trost *et al.* J. Chem. Phys. 108, 1740 (1998).

O10. First-principles study and thermodynamic model of vacancy-hydrogen clusters in nickel

D. Connétable¹, Y. Wang^{1,2}, D. Tanguy²

¹ CIRIMAT, UMR 5085, ENSIACET, Toulouse

² Institut Lumière Matière, UMR 5306, Université Lyon 1-CNRS, Villeurbanne

* damien.connetable@ensiacet.fr

The interactions of hydrogen (H) with point defects in metals have been intensively studied in the past¹. The complex interplay between the H atoms and the micro-structure can lead to physically based damage models in H generating environments. Furthermore, Fukai shown¹ that the H atoms could be at the origin of the superabundant vacancies (SAVs) observed in several metals (Nb, Ni) and play an important role in the environmental degradation of Ni-based alloys (H embrittlement). The formation of H-vacancy complexes simultaneously increases both the concentration of vacancies and the total hydrogen content in the metal. That such a phenomenon can have a very significant effect, becomes apparent, e.g., in the case of Ni, where it leads to the formation of up to approximately 20% of vacancies in a hydrogen-rich atmosphere^{2,3}.

In Ni, ion implantation⁴ was used to study deuterium (D)-vacancy interactions. This process creates all sorts of point defect-hydrogen clusters at low temperature, the most stable being vacancy-hydrogen clusters. Ion channeling showed that the preferred H position in the vacancy is the octahedral site, which enables multiple occupancy. Moreover, binding energies were measured from thermal desorption data by simulating D release with parametrized diffusion equations including trapping^{3,5}.

To analyze such experimental data, it has been widely shown in the literature that interstitial hydrogen atoms can be generally trapped by various types of defects: point defects, voids, vacancies, solutes, precipitates, dislocations grain-boundaries. We will thus present a reliable theoretical study of the formation of V_Hn clusters combining ab initio results and thermodynamic model.

Mots-clés : DFT, Monte Carlo, thermodynamics

Références

D. Connétable et al. Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 211-220,

Y. Wang et al. acta mater 78 (2014) 135.

¹ Y. Fukai "The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties", Springer-Verlag Berlin (2003).

² Y. Fukai et N. Okuma, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1640

³ Y. Fukai, J. Alloys Comp. 356-357 (2003) 263.

⁴ F. Besenbacher, J. Bottiger and S.M. Myers, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3536.

⁵ Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura and T. Watanabe, J. Alloys Compounds 356-357 (2003) 270

Session 4

Systèmes Biologiques

O11. NMR Structure and Dynamics of the Agonist Dynorphin Peptide Bound to the Human Kappa Opioid Receptor

C. O'Connor^{1,2}, K. White^{1,2,3}, N. Doncescu⁴, T. Didenko¹, B. L. Roth³, G. Czaplicki *⁴, R. C. Stevens^{1,2,6}, K. Wüthrich^{1,5,6}, A. Milon^{1,4,6}

¹ Department of Integrative Structural and Computational Biology, The Scripps Research Institute, 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, California 92037, USA

² Departments of Biological Sciences and Chemistry, Bridge Institute, University of Southern California, 3430 S. Vermont Ave, Los Angeles, CA 90089, USA

³ Department of Pharmacology, University of North Carolina Chapel Hill Medical School, 4072 Genetic Medicine Building, Chapel Hill, NC 27514, USA

⁴ Institute of Pharmacology and Structural Biology, IPBS, CNRS and Université de Toulouse – UPS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

⁵ Department of Molecular Biology and Biophysics, Otto-Stern-Weg 5, CH-8093 Zürich, Switzerland

⁶ The Skaggs Institute for Chemical Biology, The Scripps Research Institute, 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, California 92037, USA

* *Georges.Czaplicki@ipbs.fr*

The structure of the dynorphin(1-13) peptide (dynorphin) bound to the human kappa opioid receptor (KOR) has been determined by liquid state NMR spectroscopy¹ using the transferred nuclear Overhauser enhancement (trNOE) spectroscopy. The N-terminal opioid signature, YGGF, was observed to be flexibly disordered, the central part of the peptide from L5 to R9 to form a helical turn, and the C-terminal segment from P10 to K13 to be flexibly disordered in this intermediate-affinity bound state. Combining NMR results with molecular modeling provided an initial framework for understanding multi-step activation of a G protein-coupled receptor (GPCR) by its cognate peptide ligand.

Starting from the known X-Ray opioid receptor structures we generated an ensemble of six conformations representative of the opioid receptor binding pocket. Flexible docking of dynorphin was performed with a rigid helical turn and MD simulations performed with explicit water. The MD simulations clearly demonstrated the flexibility of the C-terminus on the nanosecond timescale. In contrast, the N-terminus is fairly rigid in each simulation, with the existence of distinct starting conformations consistent with reorientations on a slower timescale. The interconversion between these conformations was still not observed after a 1 μ s MD simulation, with NMR restraints fixing the central helix. Five major dynorphin conformations were identified, revealing significant structural diversity in both N- and C-termini. Averaging of NH orientations over five MD simulations, starting from these five poses, in equal proportion, was required to reproduce experimental data.

Mots-clés : transferred NOE, molecular dynamics simulations, protein-ligand docking

Références

¹ C. O'Connor, K. White, N. Doncescu, T. Didenko, B. L. Roth, G. Czaplicki, R. C. Stevens, K. Wüthrich, A. Milon, in print in *PNAS* (2015).

O12. Characterizing Energy Landscapes of Small Peptides

Kevin Molloy^{1,2*}, Didier Devaurs^{1,2,3}, Marc Vaisset^{1,2}, Thierry Siméon^{1,2}, Juan Cortés^{1,2}

¹ CNRS, LAAS 7 avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse France

³ Department of Computer Science, Rice University, Houston, TX 77005, USA

* kmolloy@laas.fr

Despite their small size, modeling peptides is a difficult task due to their high structural flexibility. Obtaining accurate representations of the peptide's energy landscape is central to structure-function investigations, as they provide a roadmap of how the peptide can modulate its function through structural transitions. Computationally determining the energy landscape requires an efficient method to explore the peptide's conformational space, which can only be accomplished via sampling methods.

Our approach¹ combines two sampling-based algorithms to obtain a characterization of the energy landscape of small peptides. First, we construct an ensemble of meta-stable structural states by employing a simplified version of the classic Basin Hopping algorithm. This ensemble is then clustered to identify a set of low-energy basins within the energy landscape. We apply a variant of a robotics-inspired algorithm, known as Transition-based Rapidly-exploring Random Tree (T-RRT)², to compute an ensemble of transition states and transition paths between the meta-stable states.

We apply this method to construct a complete representation of the energy landscape of two highly-flexible peptides: terminally blocked alanine and met-enkephalin. Alanine is commonly used as a benchmark of computational methods. Met-enkephalin is an opioid that is the subject of many studies due to its important roles in physiologically processes, mostly related to pain and depression. Our results illustrate that this approach is able to produce a meaningful representation of the energy landscape for these peptides. We compare our results to those of other, more expensive, computational methods and find many similarities. We are continuing to test this approach on other, larger peptide systems as well as implementing algorithmic improvements to improve the method's efficiency.

Mots-clés : energy landscapes, stochastic algorithms

Références

¹ D. Devaurs, K. Molloy, A. Shehu, T. Siméon, J. Cortés. IEEE Trans NanoBioScience(TNB) 14(5), 1-16 2015.

² L.Jaillet, F. Corcho, J.-J Pérez, J Cortés. J. Comput. Chem, 32(16), 3464-74, 2011.

Session 5

Transfert d'électrons

O13. Modélisation des états excités pour l'étude de la photochimie

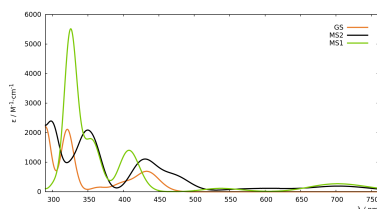
Fabienne Alary¹, Isabelle Dixon¹, Martial Boggio-Pasqua¹, Jean-Louis Heully^{1*}

¹ Laboratoire de Chimie et Physique Quantique UMR 5626, IRSAMC, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse

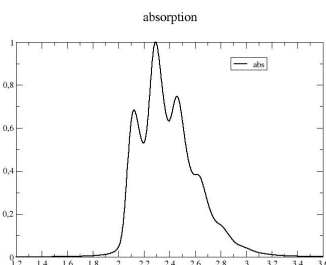
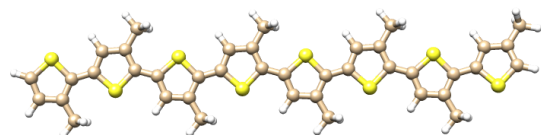
* J-l.heully@irsamc.ups-tlse.fr

Nous présenterons deux cas où la modélisation des spectres d'absorptions est nécessaire pour la compréhension des résultats expérimentaux.

Le premier est un composé de Ruthénium présentant soit un phénomène d'isomérisation d'un ligand NO soit la libération de ce même fragment et la formation d'une nouvelle molécule à l'aide du solvant. L'évolution au cours du temps du spectre d'absorption et sa comparaison avec les spectres théoriques des différents isomères permet d'identifier les produits; le suivi du devenir des états excités qui absorbent permet de décrire le mécanisme.



Le deuxième cas présenté est l'étude de molécules planes pouvant présenter des phénomènes d'agrégation. Elles sont étudiées par spectroscopie fine résolue en vibrations. La modélisation du spectre d'absorption ou d'émission, en tenant compte de l'effet des vibrations, du monomère et du dimère permet de conclure si la formation du dimère a eut lieu ou pas.



Mots-clés : Photochimie, états excités, spectroscopie

O14. Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle

Juan Sanz García^{1*}, Jean-Louis Heully¹, Martial Boggio-Pasqua¹, Isabelle Dixon¹, Isabelle Malfant², Fabienne Alary¹

¹Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), UMR5626 CNRS/Université Toulouse III - Paul Sabatier

²Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), UPR8241 CNRS - Toulouse

*sanz@irsamc.ups-tlse.fr

Grâce à leur structure électronique particulière, certains complexes de ruthénium à ligand nitrosyle présentent des propriétés photochromiques qui leur confèrent un intérêt grandissant au niveau du stockage optique de l'information.¹ Dans certaines conditions, ces complexes de ruthénium ont aussi la capacité de libérer le ligand NO par photodissociation.² Cette propriété présente des applications directes dans le domaine médical.³

Le complexe *trans*-[RuCl(NO)py₄]²⁺ constitue un parfait exemple (Figure 1).⁴⁻⁶ En effet, celui-ci peut subir une photo-isomérisation d'enchaînement du ligand nitrosyle, Ru-NO ® Ru-ON, qui se traduit par un changement de couleur de l'orange au vert, en passant par le noir.

Lors de travaux précédents, nous avons prouvé l'efficacité de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire des mécanismes de photo-isomérisation dans des complexes de ruthénium à ligands sulfoxydes^{7,8} ou à ligand phosphinidène.⁹

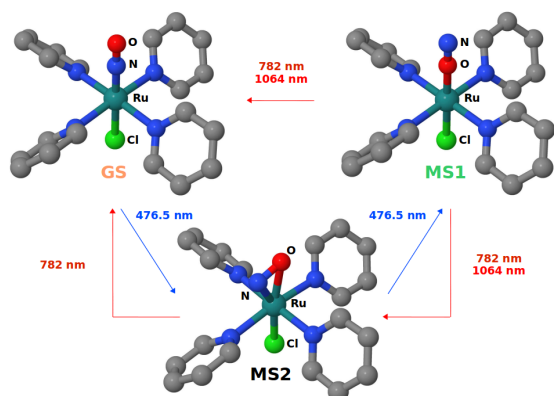


Figure 1: Schéma de la photoisomérisation d'enchaînement du complexe *trans*-[RuCl(NO)py₄]²⁺

Nous avons entrepris des calculs DFT et TD-DFT pour tenter d'élucider ce mécanisme de photoisomérisation. Pour ce faire nous avons caractérisé la surface d'énergie potentielle fondamentale (SEP) et celle de l'état excité de plus basse énergie (³SEP) de ce complexe. Une fois les topologies de ces surfaces caractérisées, nous avons pu proposer plusieurs voies de relaxation qui montrent que ce mécanisme de photoisomérisation est un mécanisme très compliqué. Il est rendu possible par de nombreux croisements inter-système (CIS) ainsi que par l'existence de l'isomère MS2, qui absorbe dans le même domaine spectral que GS et MS1. Notre étude a montré que ce mécanisme, à la fois dans le sens direct et indirect, nécessite l'intervention de plusieurs photons.¹⁰ Nos résultats contribuent ainsi à mieux comprendre la plupart des données expérimentales.

Mots-clés : Photoisomérisation, photochimie, ruthénium, nitrosyle, photochromisme

Références :

- 1 Th. Woike *et al.*, *Photorefractive mat. and their application*; Springer: Berlin, (1988).
- 2 P. C. Ford, *Nitric Oxide* 34, 56 (2013).
- 3 E. Culotta *et al.*, *Science* 258, 1862 (1992).
- 4 D. Schaniel *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 3717 (2007).
- 5 B. Cormary *et al.*, *Acta Cryst. B* 65, 787 (2009).
- 6 B. Cormary *et al.*, *Inorg. Chem.* 51, 7492 (2012).
- 7 A. J. Göttle *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 9172 (2011).
- 8 A. J. Göttle *et al.*, *Inorg. Chem.* 53, 6752 (2014).
- 9 O. P. J. Vieuxmaire *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 117, 12821 (2013).
- 10 J. S. García *et al.*, *Inorg. Chem.* 54, 8310 (2015).

O15. Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds

E. Mangaud ^{* 1,2}, A. de la Lande ², C. Meier ¹, Michèle Desouter-Lecomte ²

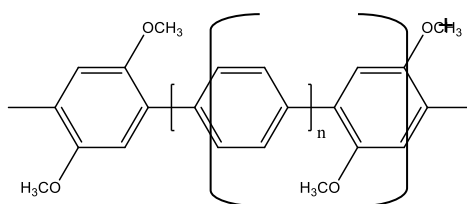
¹ LCAR-IRSAMC, Université Toulouse III Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

² LCP, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

* etienne.mangaud@univ-tlse3.fr

Experiments of time-resolved bidimensional spectroscopy carried out in complex systems, such as photosynthetic systems (FMO)¹ or conjugated polymers², showed that quantum coherences amongst electronic excited states can persist for long times, comparable to the electron or excitation energy transfer times.

In order to investigate these phenomena from a theoretical point of view, one needs to study the quantum motion of the nuclei and its influence onto the transfer. The systems under study are mixed-valence organic compounds from which experimental data have been published³: aromatic polymers (as shown on the following figure) exhibiting donor-acceptor sites (1,4-dimethoxy-3-methylphenylen) bound by an increasing chain of n-paraphenylen rings.



To this end, a Hamiltonian describing a donor-acceptor electronic system coupled to a bath of harmonic oscillators has been parameterized using the new method of constrained DFT (cDFT)⁴. In order to treat the bath perturbatively, a coordinate transformation is used to define a reaction path, which is included into the system, and which itself is coupled to a secondary bath^{5,6}. According to the bridge length, we can examine different situations leading to a ground adiabatic state with or without barrier.

Then, time propagations have been carried out using methods of dissipative quantum dynamics, based on a Markovian perturbative master equation approach^{7,8} at different temperatures. As main results, we show and explain the dynamical behavior of various cases leading to an easy delocalization or to a trapping of the charge. We believe that the proposed methodology, applied to model systems in this work, might be well suited to analyze the subtle interplay between charge transfer and nuclear deformations, a prototype situation for many important processes in chemical and biological systems.

Mots-clés : Charge transfer, reaction path, quantum dynamics

Références

¹ G. S. Engel et al, *Nature*, 446, 78 (2007)

² E. Collini and G. Scholes, *Science*, 323, 369 (2009)

³ S.V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5, 843-855 (2002)

⁴ Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.*, 2, 765-774 (2006)

⁵ A. Pereverzev, E. R. Bittner, I. Burghardt, *J. Chem. Phys.*, 131, 034104 (1999)

⁶ E. Mangaud, A. de la Lande, C. Meier, M. Desouter-Lecomte, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (2015)

⁷ A.G. Redfield, *Adv. Magn. Reson.*, 1, 1 (1965)

⁸ W.T. Pollard, A. K. Felts, R. A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.*, 63, 77-134 (1996)

O16. Doping mechanism and electronic transport of polyiodide molecules adsorbed on carbon-based systems

Damien Tristant^{1,2*}, Pascal Puech², Iann C. Gerber¹

¹ Université de Toulouse, INSA, UPS, CNRS, LPCNO, 135 avenue de Ranguel, F-31077 Toulouse, France

² CEMES, UPR 8011, CNRS-Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse, France

* tristant@insa-toulouse.fr

Since its discovery, significant researches have tried to understand and use the electronic transport properties of carbon-based systems to create more efficient new components. One way to improve significantly the conductivity of carbon nanotubes is to put them in interaction with iodine molecule vapor.^{1,2}

We have focused our computational effort, based on the density-functional theory (DFT) as implemented in the VASP code, including van der Waals forces, on the comparison of the adsorption modes and the induced modifications of the electronic structures (Fermi level shifts and hybridization of bands) by molecules belonging to the family of halogens, **I₂** on a mono- and bilayer graphene and carbon nanotubes.

Our results confirm that the molecule exhibits a transition phase from in-plane to perpendicular-to-plane of graphene when halogen concentration increases. It turns out that the primitive cell of graphene layer gives $5.55 \text{ \AA} \sim 10^{-3}$ electron to the **I₂** and the hole areal density in surface unit cell is around $1.1 \text{ \AA} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, corresponding to a Raman shift of 9 cm^{-1} in the G-band³, in good agreement with experiments. However the presence of polyiodide complexes like triiodide (**I₃⁻**) and pentaiodide (**I₅⁻**) have reported several times when carbon-based materials are doped by iodine molecules.^{4, 5, 6} We propose that the formation of these complexes is due to a large density of iodine molecules in interaction with carbonaceous substrate. As soon as the concentration of surface iodine reaches the threshold value of 12.5 % for a graphene monolayer, which can also be considered as a reasonable model of large CNT, and 6.25 % for a bilayer, these complexes spontaneously form. A charge transfer is observed for these kind of doped structures. Additionally, we have studied the thermal stability at room temperature of these adsorbed ions on graphene by means of ab initio molecular dynamics, also showing a successful p-doping graphene with polyiodide complexes.⁷

More recently, we have started to study the transmission coefficient of polyiodide complexes intercalated between two layers of graphene carried out with a nonequilibrium electronic structure code TRANSIESTA.⁸ Preliminary results will also be presented.

Mots-clés : mono- and bilayer graphene ; carbon nanotubes ; polyiodide ; doping ; electronic transport; conductivity ; van der Waals interactions ; DFT ; VASP and TRANSIESTA codes.

Références

¹ L. Grigorian et al., Phys. Rev. Lett., 80, 5560 (1998).

² Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera, Sci. Rep. 1, 83 (2011).

³ D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber, J. Phys. Chem. C 114, 14939-14945 (2015).

⁴ Z. Yao, H. Nie, Z. Yang, X. Zhou, Z. Liu, and S. Huang, Chem. Commun., 48, 1027-1029 (2012).

⁵ N. Jung, N. Kim, S. Jockusch, N. J. Turro, P. Kim, and L. Brus, Nano Lett., 9, 4133-4137 (2009).

⁶ G. Kalita, K. Wakita, M. Takahashi, and M. Umeno, J. Mater. Chem., 21, 15209-15213 (2011).

⁷ D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber, Phys. Chem. Chem. Phys., submitted (2015).

⁸ M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro, Phys. Rev. B, 65, 165401 (2002).

Session 6

Dynamique

O17. Applications de la méthode DFTB à l'étude d'agrégats moléculaires : simulations à température finie

Aude Simon ^{*1}, Mathias Rapacioli ¹, Jérôme Cuny¹, Luiz Oliveira¹, Christophe Iftner¹, Léo Dontot¹, Kseniia Korchagina¹, Fernand Spiegelman¹

¹ Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques LCPQ – IRSAMC, Université de Toulouse [UPS] & CNRS, UMR5626, 118 route de Narbonne, Bât3R1b4, 31062 Toulouse Cedex09

* aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr

La méthode DFTB (Density Functional based Tight Binding) est une approximation de la DFT permettant la détermination de la structure électronique de systèmes de grande taille.¹ Elle est plus rapide que les approches DFT standard et a été implémentée dans le code de MonNano (<http://demon-nano.ups-tlse.fr/>). Cette méthode sera présentée, ainsi que les développements effectués pour décrire notamment les agrégats moléculaires,² les agrégats dans un environnement (DFTB/champ de force)³ ou encore les états électroniques excités (Time Dependent DFTB)⁴. Pour chaque nouveau système étudié, l'approche DFTB doit être validée par comparaison avec des calculs fonction d'onde ou DFT.

Nous présenterons également quelques applications de simulations de dynamique moléculaire à température finie où la structure électronique est traitée en DFTB. En effet, l'efficacité de cette méthode permet des simulations suffisamment longues, éventuellement à plusieurs températures en parallèle (approches Parallel Tempering), pour en extraire -(i)- des propriétés statistiques comme les capacités calorifiques,⁵ -(ii)- des spectres vibrationnels et électroniques à température finie,⁶ -(iii)- les voies/cinétiques de dissociation de macromolécules.

Mots-clés : structure électronique, dynamique moléculaire, agrégats moléculaires, DFTB, spectroscopie, thermodynamique

Références

¹ a) M. Eltsner, D. Porezag, G. Jugnickel, J. Elstner, M. Haugk, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* 58, 7260 (1998), and references therein. ; b) A. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, H. Duarte *J. Braz. Chem. Soc.* 20, 1193 (2009),

² M. Rapacioli, A. Simon, L. Dontot, F. Spiegelman, *Phys. Stat. Solidi B* 249, 245 (2012)

³ C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* 140, 034301 (2014)

⁴ T. A. Niheaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, L. Elstner, G. Seifert, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* 63, 085108 (2001)

⁵ L. F. L. Oliveira, J. Cuny, M. Morinière, L. Dontot, A. Simon, F. Spiegelman, M. Rapacioli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 17979 (2015)

⁶ a) A. Simon, M. Rapacioli, J. Mascetti, F. Spiegelman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 6771 (2012)

b) M. Rapacioli, A. Simon, C. Marschall, J. Cuny, D. Kokkin, C. Joblin, F. Spiegelman, submitted.

O18. Caractérisation structurale, thermodynamique et dynamique d'agrégat de molécule d'eau contenant des espèces sulfureuse

Kseniia Korchagina *¹, Jérôme Cuny¹, Aude Simon¹, Mathias Rapacioli¹, Fernand Spiegelman¹

¹ Université Paul Sabatier - Bat. 3R1b4, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France

* kseniia.korchagina@irsamc.ups-tlse.fr

Les processus chimiques qui se produisent au niveau de la basse atmosphère sont d'un intérêt fondamental en raison de leur forte influence sur le climat¹. En effet, sous l'influence du rayonnement solaire, les réactions de nucléation, de recombinaison ions-ions des clusters d'eau contenant des sulfates, des nitrates et des ions hydronium, aboutissent à la formation de couches d'aérosols. Ces processus ont donc un fort impact sur l'environnement et sont la cause de phénomènes tels que les pluies acides et le réchauffement climatique. Cependant, malgré le grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques dans ce domaine, les propriétés des clusters d'eau contenant des ions ne sont pas entièrement compris. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques d'agrégats de molécules d'eau contenant des sulfates par des approches de dynamique moléculaire. La première étape du projet a consisté à paramétrer et valider des potentiels SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight-Binding), méthode qui a ensuite été utilisée pour la description de l'énergie d'interaction des systèmes. Par la suite, pour explorer la surface d'énergie potentielle et trouver les minima globaux et locaux des clusters $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5,10,15,20$), nous avons utilisé l'approche molecular dynamics parallel-tempering (MDPT), sur une gamme de températures allant de 20 à 320 K. En outre, en appliquant la méthode des histogrammes inverses, nous avons calculé la dépendance de la capacité calorifique en température pour les ces mêmes agrégats. Lors de la dernière étape de notre travail, nous avons obtenu des trajectoires de la dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique pour en extraire des propriétés dynamiques. En particulier, les fonctions d'auto-corrélation des distances interatomiques ont été calculées.

Dans le cadre de ce travail, nous avons montré que la méthode SCC-DFTB donne des résultats comparables à la DFT en termes de précision, mais en plus, elle nous permet d'étudier de plus grand agrégats pendant des temps de simulation significativement plus longs. Nous avons également pu mettre en évidence que les propriétés thermodynamiques des clusters, en particulier leur capacité calorifique, dépendent du nombre de molécules d'eau de l'agrégat, ainsi que de la nature de l'ion constituant le cluster.

Mots-clés : Density-Functional Tight-Binding, molecular dynamics parallel-tempering, la méthode des histogrammes inverse, les agrégats de molécules d'eau contenant des sulfates, les propriétés thermodynamiques et dynamiques.

Références

¹ V. Ramanathan, P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, D. Rosenfeld, *Science* 294, 2119 (2001).

O19. Prédiction théorique du fractionnement isotopique appliquée aux sciences de la Terre

M. Méheut*¹, R. Dupuis², M. Benoît³

¹ GET, OMP, 14 avenue Edouard Belin 31400 Toulouse, France

² DIPC, Paseo Manuel de Lardizabal, 4. 20018 Donostia-San Sebastián, Spain

³ CEMES CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

* merlin.meheut@get.obs-mip.fr

Les éléments chimiques sont présents naturellement sous plusieurs formes isotopiques, caractérisées par un nombre de neutrons différents. Les abondances relatives de ces différents isotopes varient très légèrement dans le milieu naturel. Jusqu'à présent les mesures de ces variations étaient limitées à un petit nombre de systèmes isotopiques dits « traditionnels » (oxygène, carbone, hydrogène), mais les progrès récents des techniques analytiques de spectrométrie de masse permettent d'envisager une mesure de quasiment tous les éléments du tableau périodique.

La mesure des compositions isotopiques des phases naturelles représente un outil de référence pour l'étude des problématiques géologiques et environnementales. Les variations naturelles de ces compositions trouvent leurs origines dans des processus à l'échelle atomique. La modélisation de ces processus dits de fractionnement isotopique présente un grand intérêt pour interpréter et utiliser quantitativement ces données naturelles. Nous avons développé une approche basée sur les méthodes de calcul de structure électronique, pour prédire ces fractionnements entre deux phases données, à l'équilibre thermodynamique. Nos calculs sont basés sur la DFT pour la modélisation des interactions électroniques, sur les ondes planes pour la numérisation des fonctions d'onde électronique, et sur les pseudopotentiels pour la prise en compte des électrons de coeur. Initialement développée pour les solides et les molécules simples¹, nous avons récemment adapté cette approche au calcul du fractionnement dans les liquides². Nous présenterons nos résultats sur ces thématiques, en soulignant leur intérêt pour la géochimie isotopique, mais aussi pour la compréhension générale des propriétés thermodynamiques d'origine vibrationnelle. Nous présenterons également les grandes questions scientifiques qui se posent dans le domaine des Sciences de la Terre, portant sur les origines physiques du fractionnement isotopique.

Mots-clés : fractionnement isotopique, physique statistique, DFT, dynamique moléculaire

Références

¹ M. Méheut, M. Lazzeri, E. Balan, F. Mauri, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3170 (2007).

² R. Dupuis, M. Benoît, E. Nardin, M. Méheut, *Chem. Geol.* 396, 239 (2015)

O20. Prédiction théorique du fractionnement isotopique appliquée aux sciences de la Terre

T. Applencourt*¹, E. Giner², A. Scemama¹, M. Caffarel¹

¹Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), UMR5626 CNRS/Université Toulouse III - Paul Sabatier

² Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di Ferrara, Ferrara, Italie

* *thomas.applencourt@irsamc.ups-tlse.fr*

Nous présentons deux codes de calcul électronique développés très récemment « from scratch » au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques. Le premier est un code généraliste permettant de réaliser des calculs ab initio-fonction d'onde post- Hartree-Fock à différents niveaux d'approximation (HF, CISD, FCI, CIPSI, etc.) Ce code appelé Quantum Package (QP) est téléchargeable à https://github.com/LCPQ/quantum_package Le deuxième code présenté est un code généraliste permettant de réaliser des calculs Monte Carlo quantique (quantum Monte Carlo, QMC) pour la structure électronique. Ce code appelé QMC=Chem est interfacé avec Quantum Package. Il permet de faire des calculs d'énergies de grande précision (d'une précision comparable aux méthodes CCSD(T)) pour des systèmes de grande taille (jusqu'à plusieurs centaines d' électrons actifs). Nous illustrerons les performances des deux codes sur des systèmes atomiques et moléculaires variés.

Mots-clés : Calculs électroniques ab initio, Interaction de Configuration, quantum Monte Carlo

Abstracts des Contributions Posters

P1. Spin-polarized two-dimensional electron gas at spinel/spinel oxide interfaces

Rémi Arras^{1*}, Lionel Calmels¹

¹ CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

* remi.arras@cemes.fr

Since the discovery of a two-dimensional electron gas (2DEG) at the interface between two insulating perovskites $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ in 2004,¹ lots of effort have been made to study in details the peculiar properties appearing in oxide two-dimensional heterostructures and original electronic devices based on this system have already been proposed, opening in this way new routes toward the development of a full-oxide electronics.²

We will show first principles results obtained on an alternative multilayer system made of two insulating spinel oxides: CoFe_2O_4 (a ferrimagnetic insulator with a high Curie temperature of 793 K) and MgAl_2O_4 (a non-magnetic insulating spinel commonly used as a substrate).³ We found that a 2DEG can normally be stabilized at the (001)-interface, following similar mechanisms than for the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ system. This new 2DEG presents in addition the particularity to be fully spin-polarized. We have considered different models for the atomic structure, including off-stoichiometric systems and we will show how the distribution of cations can change the electronic properties. Our calculations are based on the density functional theory (DFT) and were performed with the FP-LAPW code *Wien2K*.⁴

Mots-clés : Spin-polarized two-dimensional electron gas, Spinel ferrites, Interfaces

Références

¹ A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface*, Nature 427, 423 (2004).

² D. F. Bogorin, P. Irvin, C. Cen, and J. Levy, *Chapter 13: $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -based device concepts*, Multifunctional oxide heterostructures (E. Y. Tsybal & al., Oxford University Press, 2012) or arXiv:1011.5290

³ R. Arras and L. Calmels, *Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ polar interface*, Phys. Rev. B 90, 045411 (2014).

⁴ P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and Joachim Luitz, *Wien2k, an augmented planewave + local orbitals program for calculating crystal properties*. (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, 2001).

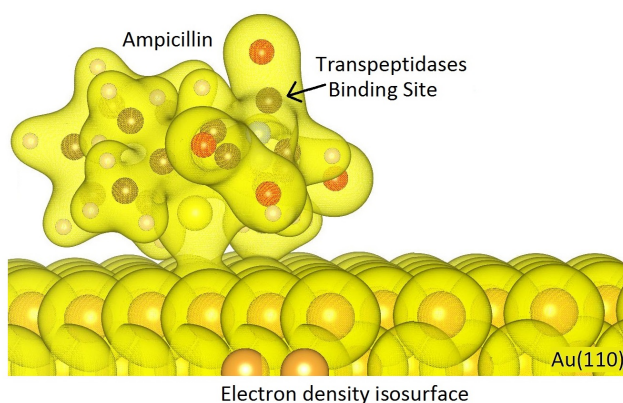
P2. The gold/ampicillin interface at the nanoscale

Xavier Fenouillet ^{*1}, Magali Benoit¹, Nathalie Tarrat¹

¹ CEMES-CNRS UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

* xavier.fenouillet@cemes.fr

In the fight against antibiotic resistance, gold nanoparticles (AuNP) with antibiotics grafted on their surfaces have been found to be potent agents. In this framework, ampicillin-conjugated AuNPs have been reported to overcome highly ampicillin-resistant bacteria. However, the structure at the atomic scale of the interface between a gold nanoparticle and an ampicillin molecule (AMP) remains misunderstood. In this poster, the structure of the interface between this β -lactam antibiotic and three flat gold facets Au(111), Au(110) and Au(100) has been investigated with numerical simulations (dispersion-corrected DFT)¹. These calculations indicate that the adsorption of ampicillin on these facets goes through multiple partially covalent bonding, the corresponding large adsorption energies explaining the stability of the AuNP/AMP nanoconjugates. Moreover, these calculations have shown that the grafted antibiotic has a constrained spatial orientation which could be very favorable towards the antibacterial activity of these hybrid systems. Finally, this computational study suggests that a strategy to explore for increasing AuNP/ampicillin nanoconjugates stability is the synthesis of facet-controlled nanoparticles². Note that our preliminary results concerning the role of undercoordinated atoms (adatoms or pyramids) towards ampicillin adsorption will also be presented in this poster.



Mots-clés : Gold Nanoparticles, Surface, Antibiotics, DFT

Références

¹ N. Tarrat *et al.*, *Nanoscale* 7, 14515 (2015).

² C. Langlois *et al.*, *Nanoletters* 15, 5075 (2015).

P3. DFT Calculations for predicting morphology evolution of cobalt nanoparticles

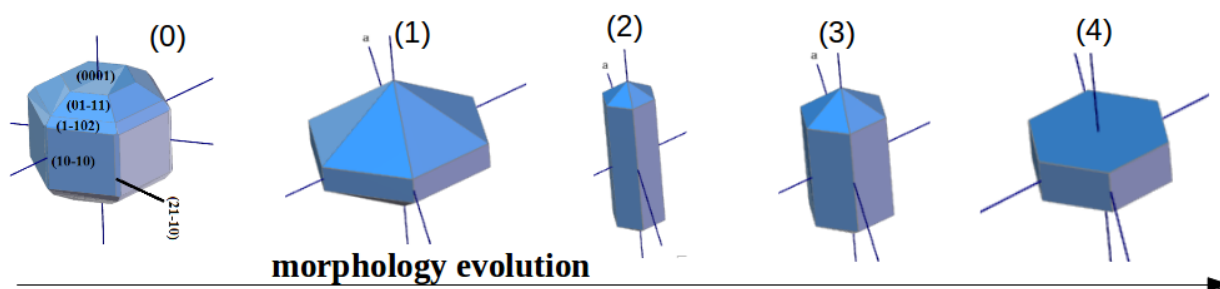
Van Bac Nguyen^{1,2,*}, Magali Benoit², Hao Tang²

¹ University Paul Sabatier 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse France.

² CEMES : 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4

* nguyen@cemes.fr

Cobalt nanoparticles (NPs) with a large variety of form and aspect ratio have been synthesized in different chemical conditions^{1,2}. During these reactions, the nature of the stabilizing molecules, of the surfactants¹ and of their concentrations² are important factors to control the size and the morphology of these NPs. The variation of the morphology could be explained either by the preferential attachment of stabilizers on some facets or by the stabilization of facets due to their lower surface energy². Very recently, density functional theory (DFT) calculations have been used to predict qualitatively the final shape of NPs. These results have shown the possibility to rationalize the stabilizing mechanisms of NPs, and help experimentalists to optimize experimental conditions such as the choice of reactants, ligands concentration, pressure, temperature, order of addition of reactants, etc...¹⁻³. Even the final shape and the general trend of the morphology evolution could be predicted with these models. However, the shape of the NPs at the different growth stages was rarely estimated⁴. In this study, we propose a new approach which combines both the adsorption energy and the surface energy to estimate the filling order of cobalt NP's facets and to predict the shape evolution of these NPs during the growth for different ligands. All these predictions are based on DFT calculated results of different "ligand-surface" systems.



References:

¹M. Comesaña-Hermo, D. Ciuculescu, Z.-A. Li, S. Stienen, M. Spasova, M. Farle, C. Amiens, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8043.

²N. Aguilera-Porta, M. Calatayud, C. Salzemann, C. Petit, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 9290.

³K. Aït Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, G. Viau., *Nanoscale*, 2014, 6, 2682.

⁴C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Henning, *ACS Nano*, 2012, 6, 2118.

P4. Two new phases of boron carbides designed from first principles

A. Jay¹, N. Vast¹, O. Hardouin Duparc¹, J. Sjakste¹

¹ Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France, CEA/DSM/IRAMIS and CNRS-UMR7642

* *antoine.jay@isae.fr*

Due to their icosahedral structure, boron carbides have important properties like a very high hardness ¹. This is the main reason why they are used as abrasives or as shieldings to protect people or structures. But after a shock beyond its Hugoniot elastic limit, B₄C is known to lose its mechanical strength ². Point defects have been shown to play a crucial role in the dynamical failure of boron carbides ^{4,5}.

In this study, two new phases of boron carbides are proposed by material design based on the density functional theory. The conditions of metastability of these materials have been investigated: formation energy, phonon dispersion, elastic constants. The conditions of pressure and temperature at which the material could be synthesized have been estimated. The mechanical properties of these hypothetical materials are discussed.

Références

¹ V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber and M. Chhowalla, J. Am. Ceram. Soc. 94, 3605 (2011).

² T.J. Vogler, W.D. Reinhart and L.C. Chhabildas, J. Appl. Phys. 95, 4173 (2004).

³ E. Betranhandy, N. Vast, et J. Sjakste, Sol. St. Sci. 14, 1683 (2012).

⁴ R. Raucoules, N. Vast, E. Betranhandy and J. Sjakste, Phys Rev. B 84, 014112 (2011).

P5. Equilibre en phase gazeuse des composés d'aluminium et d'oxygène

Vincent Baijot,^{*1,2} Jean-Marie Ducéré,^{1,2} Mehdi Djafari Rouhani,^{1,2} Carole Rossi,^{1,2} Alain Estève^{1,2}

¹CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

²Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

*vbaijot@laas.fr

Les aluminothermites sont une classe de matériaux énergétiques intéressante pour leur forte densité d'énergie, leur forte température de flamme adiabatique et leur haute vitesse de réaction sous la forme de nanomatériaux^{1,2}. Récemment ils ont été employés pour produire des espèces gazeuses spécifiques et des ondes de pression³⁻⁵ ouvrant de nouveaux champs d'applications. Une tentative récente pour modéliser la pression générée par la réaction de 5 différents mélanges d'aluminothermites⁶ (Al/CuO, Al/MoO₃, Al/Bi₂O₃, Al/WO₃ et Al/Sb₂O₃) a démontré que l'un des principaux obstacles à la prédiction quantitative de la pression générée lors de ces combustions est le manque de connaissances de la chimie des réactions s'y produisant.

Dans ce cadre nous avons travaillé sur la compréhension de l'influence de la température et des pressions d'oxygène et d'aluminium sur la distribution des différentes espèces gazeuses à base d'aluminium produites durant la combustion d'aluminothermites. Pour cela des calculs DFT ont été réalisés sur les espèces gazeuses Al, O₂, AlO, Al₂O, AlO₂, Al₂O₂ et Al₂O₃ en considérant l'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse afin de déterminer sa composition pour différentes conditions de température (de 1200°C à 3300°C) et pour une large gamme de pressions d'oxygène (10⁻⁵ à 10⁷ Pa). Nous avons pu montrer que, sur cette large gamme de pression d'oxygène, les températures basses à intermédiaires (1200°C à 1727°C) favorisent la formation de AlO alors qu'Al₂O est l'espèce dominante à haute température (~ 3300°C). Nos résultats sont en accord avec les observations de spectrométrie de masse indiquant la prédominance de Al₂O dans des conditions de haute température⁷. De plus nos résultats permettent d'interpréter les résultats apparemment conflictuels de la littérature, liés aux conditions expérimentales, mais aussi aux aspects destructifs inhérents à la technique de caractérisation. Nous avons déterminé que si Al₂O et Al₂O₂ ont été calculés comme stable quand ils sont ionisés dans un spectromètre de masse, Al₂O₃, AlO₂ et dans une moindre mesure AlO, se décomposent sous l'effet de l'ionisation et ne peuvent être quantitativement observés avec cette technique.

Mots-clés : Calcul DFT, système Al-O, génération de gaz par des thermites, combustion de thermite, oxydation d'aluminium

Références

¹ C. Rossi, *Al-Based Energetic Nano Materials: Design, Manufacturing, Properties and Applications* (John Wiley & Sons, Inc., London, UK, 2015).

² S.H. Fischer and M.C. Grubelich, *Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals* (Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US), 1998).

³ L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducéré, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari Rouhani, and C. Rossi, *Combust. Flame* 162, 1813 (2015).

⁴ H. Wang, G. Jian, W. Zhou, J.B. DeLisio, V.T. Lee, and M.R. Zachariah, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 17363 (2015).

⁵ G. Jian, J. Feng, R.J. Jacob, G.C. Egan, and M.R. Zachariah, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 9743 (2013).

⁶ V. Baijot, L. Glavier, J.-M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, and A. Estève, *Propellants Explos. Pyrotech.* 40, 402 (2015).

⁷ G. Jian, N.W. Piekielek, and M.R. Zachariah, *J. Phys. Chem. C* 116, 26881 (2012).

P6. Disaccharide self-assembly behavior on metal surfaces

Sabine Abb¹, Ludger Harnau¹, Christian Schön¹, Juan Cortés ^{*2}, Stephan Rauschenbach¹, Klaus Kern^{1,3}

¹Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart Germany

²LAAS-CNRS, Université de Toulouse, France

³Ecole Polytechnique de Lausanne, Switzerland

*juan.cortes@laas.fr

Saccharides are involved in almost every biological process, including signal transducing, cell-adhesion, cell localization and differentiation, and play a role in nearly every human disease. However, the interactions of saccharides adsorbed on a surface are not well understood on a molecular level. Intriguingly, the chemical structure among the monosaccharide building blocks appears very similar - they all are structural and stereo isomers of the chemical sum formula C₆H₁₂O₆. Their vastly different behavior follows from rather subtle differences in the placement of OH-groups in the molecules.

In this study we investigated the self-assembly of disaccharides, namely sucrose (α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside) and trehalose (α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranoside), on and Cu(100) by STM. Electrospray ion beam deposition (ES-IBD) enables us to deposit these non-volatile molecules intact on the surface in ultra-high vacuum as negatively charged molecular ions. After deposition of a submonolayer coverage, we observe self-assembly of ordered 1D and 2D nanostructures. For sucrose, the molecule is imaged as two protrusions with different contrast corresponding to the two monosaccharide-rings, while trehalose molecules are imaged as single droplike feature. The disaccharide assembly is driven by hydrogen bonding of the many hydroxyl groups of the molecule. While both disaccharides show similar behavior on the specific surfaces, trehalose interacts more strongly with the surface and does not readily form large assemblies.

Based on our observations combined with molecular dynamics and energy landscape calculations, we can propose a model for the different disaccharide assemblies elucidating the influence of the isomers on the assembly behavior.

P7. Etude théorique des étapes initiales de l'oxydation de l'aluminium sous contrainte mécanique

Jean-Marie Ducéré *^{1,2}, Mehdi Djafari Rouhani^{1,3}, Carole Rossi^{1,2}, Alain Estève^{1,2}

¹ CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³ Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

* jmducere@laas.fr

L'incorporation d'atomes d'oxygène dans un matériau lors de son oxydation peut générer une contrainte mécanique substantielle à l'intérieur de l'oxyde ou à l'interface oxyde/matériau. Réciproquement, des matériaux contraints peuvent voir leur sensibilité à l'oxydation modifiée du fait de l'altération des chemins de diffusion des différentes espèces par rapport aux matériaux non contraints.

Du fait de l'importance de l'aluminium et de sa relative simplicité, la surface Al (111) est souvent utilisée comme système modèle pour l'oxydation des métaux. Récemment, nous avons mis en évidence un mécanisme d'oxydation de l'aluminium^{1,2} : le mécanisme d'extraction. Dès qu'une surface d'aluminium est localement couverte d'une monocouche d'oxygène, un atome d'oxygène arrivant est capable d'extraire jusqu'à trois atomes d'aluminium depuis leur position de réseau au travers de la couche d'oxygène. Nous avons montré que ce mécanisme est spontané et sans barrière d'activation ; il est donc cinétiquement plus favorable que la diffusion d'oxygène au travers de l'interface qui est un mécanisme thermiquement activé.

Dans cette contribution, nous avons étudié l'effet de l'application de déformations (traction et compression uniaxiales) à une surface Al (111) sur ce mécanisme et donc son impact sur la susceptibilité à l'oxydation de l'aluminium. Nous avons pour cela réalisé des calculs *ab initio* de type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous montrons qu'à forte compression (3 – 5%) l'extraction devient thermiquement activé et qu'une compression plus forte provoque une destruction de la surface.

Mots-clés : DFT, aluminium, oxydation, contrainte mécanique

Références

¹ C. Lanthony, J.-M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari Rouhani, A. Hémercyck, J. Chem. Phys. 137, 094707 (2012).

² C. Lanthony, M. Guiltat, A. Verdier, A. Hémercyck, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, Y. Chabal, A. Estève, Appl. Mat. & Interfaces 6, 15086 (2014).

P8. Étude DFT de la chimie des interfaces formées lors du dépôt de CuO sur Al(111)

Mathilde Guiltat ^{*1,2}, Mehdi Djafari Rouhani ^{1,2}, Alain Estève ^{1,3}, Anne Hémerlyck ^{1,3}

¹ CNRS-LAAS, 7 Avenue du colonel Roche F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³ Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

* *mathilde.guiltat@laas.fr*

Les matériaux nanolaminés constitués de couches d'épaisseur nanométriques sont aujourd'hui confrontés au défi technologique de la maîtrise des couches d'interface. Plus précisément dans le cas des matériaux énergétiques multi-couches de type Al/CuO élaborés au LAAS-CNRS par pulvérisation cathodique, des couches d'interfaces inertes se forment entre les couches d'oxyde de cuivre et d'aluminium et impactent directement les performances finales des matériaux obtenus (stabilité, réactivité et libération d'énergie)¹ : Si les couches interfaciales sont trop épaisses, la réaction d'oxydo-réduction ne peut se faire et le matériau est perçu comme éteint. Si au contraire elles sont trop fines, le matériau deviendra instable et pourra s'initier au moindre stimulus extérieur (gradient de température, de pression). Le verrou actuel pour ces nanothermites multicouches est donc un manque de connaissance de la structure et de la composition des couches et plus spécifiquement des interfaces, directement dépendantes des paramètres du procédé de dépôt technologique utilisé (température, pressions partielles ...).

La modélisation à l'échelle atomique apparaît alors comme un outils puissant de caractérisation pour appréhender tous ces phénomènes qui se déroulent à l'échelle nanométrique et qui définissent la matière à l'échelle macroscopique. Dans ces travaux, des calculs de type DFT sont utilisés pour identifier et caractériser les mécanismes physiques et chimiques élémentaires impliqués dans la formation de ces couches d'interface. Le dépôt d'oxyde de cuivre sur la surface d'aluminium (111) est présenté : Les réactions chimiques comme l'adsorption, les diffusions de surface et des insertions en sous surface sont décrits thermodynamiquement et cinétiquement ^{2,3}. Nous montrons la tendance du Cu à s'insérer massivement dans la surface d'Al, alors que les atomes d'oxygène forment des îlots de surface, avant de créer des noyaux d'oxyde. Cependant l'insertion massive du Cu est limitée aux abords des premiers sites oxydés, laissant présager d'une grande complexité dans la formation des interfaces et la nécessité d'avoir recours à des stratégies multi-niveaux pour mixer l'ensemble de ces mécanismes.

Mots-clés : nanothermite AlCuO, DFT, croissance, interfaces

Références

¹ J. Kwon *et al.* App. Mat. & Int. 5 605, 3019405 (2013).

² C. Lanthony *et al.* J. Chem. Phys. 137, 094707 (2012).

³ C. Lanthony *et al.*, ACS Applied Materials & Interfaces 6, 15086 (2014).

P9. Modélisation du procédé technologique « ALDO » pour le dépôt d'oxydes ultraminces : compréhension des mécanismes de croissance de Mg sur Ag(111)

Amani Migaou^{1,2,*}, Mathilde Guiltat^{1,3}, Brice Sarpi⁴, Georges Landa^{1,2}, Sébastien Vizzini⁴, Anne Hémerlyck^{1,2}

¹ CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³ Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

⁴ Aix Marseille Univ, IM2NP, Fac Sci St Jérôme, F-13397 Marseille, France

* amigaou@laas.fr

La miniaturisation des composants demande aujourd'hui d'être capable d'intégrer directement des couches de matériaux de l'ordre du nanomètre, une épaisseur à laquelle le matériau doit aussi conserver toutes ses propriétés. Pour cela, de nouveaux procédés technologiques contrôlés et adaptés au dépôt de couches nanostructurées doivent émerger. C'est dans cet objectif que le procédé appelé « ALDO » pour « Atomic Layer Deposition and Oxidation » est actuellement développé à l'IM2NP de Marseille¹.

Pour répondre aux questions des expérimentateurs et contribuer au plein essor de ce nouveau procédé ALDO, une étude conjointe expérience/caractérisation/théorie est menée. Le défi en matière de modélisation est donc d'être capable de simuler les principales étapes de ce dépôt telles que :

- le dépôt d'une monocouche de l'élément métallique dont on veut obtenir l'oxyde
- puis l'oxydation de cette monocouche métallique.

Ce procédé technologique est appliqué à l'heure actuelle pour le dépôt de MgO sur un substrat d'argent pour des applications en Spintronique. Nous présentons donc une étude DFT menée pour la caractérisation du dépôt d'une monocouche métallique Mg sur un substrat Ag(111), puis l'oxydation de cette monocouche de Mg déposée.

Ces calculs montrent un caractère fluide de l'espèce Mg en surface du substrat d'Ag(111) permettant de mettre en évidence un mode de croissance de type couche par couche sans formation d'alliage à l'interface. L'étape d'oxydation permet quant à elle de structurer la couche de Mg déposée.

Mots-clés : DFT, Interface, Croissance

Références

¹ B.Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, M. Bertoglio, J.-P. Biberian, A. Hemeryck and S. Vizzini, Appl. Phys. Lett. 106, 021604 (2015)

P10. Criblage in silico des mutations des oncoprotéines Ras

Ruth Tichauer * ^{1,2}, Mehdi Djafari Rouhani ^{1,3}, Georges Landa ^{1,2}, Marie Brut ^{1,3}

¹ CNRS, LAAS, 7 avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

² Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

³ Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

* rtichau@laas.fr

Les oncoprotéines de la famille Ras sont des petites GTPases impliquées dans la cascade de transduction de signal qui contrôle la prolifération cellulaire. Elles agissent comme des interrupteurs moléculaires, oscillant entre un état GTP-lié actif, et un état GDP-lié inactif. On sait aujourd'hui que des mutations de cette protéine sont mises en cause dans environ 30% des cancers; une fois mutée, la protéine se bloque sur un mode actif qui mène à une prolifération anormale des cellules. Malgré les efforts consentis depuis des décennies, cette cible thérapeutique majeure reste un défi pour la recherche sur le cancer et bien que les mécanismes de l'hydrolyse soient intensivement étudiés, des questions cruciales restent non résolues.

Proposer de nouvelles solutions pour inhiber les effets des mutations ne peut être envisager que par une étude détaillée de la relation structure / activité des mutants oncogéniques, ce qui est possible avec l'approche par Modes Statiques développée au LAAS-CNRS¹. Cette approche est développée pour proposer de nouveaux outils permettant des expériences virtuelles et haut débit sur biomolécules²⁻⁴. Ces outils sont utilisés pour explorer les propriétés biomécaniques de Ras et pour simuler mécaniquement le processus d'activation / inactivation. Notre objectif est d'acquérir une compréhension unique des processus biomoléculaires qui régissent la fonction biologique de Ras, les effets des mutations, et par conséquent, comment les inverser en ciblant l'impact des mutations. Nous présenterons les premiers résultats de cette étude, à savoir comment notre méthodologie peut permettre de proposer une cartographie complète des propriétés biomécaniques de Ras en relation avec des oncomutations pertinentes et choisies en collaboration avec l'IUCT de Toulouse qui les teste ensuite expérimentalement.

Mots-clés : Ras, mutations, oncoprotéine, activité GTPase, modélisation et simulation à l'échelle atomique, Modes Statiques

Références

¹ M. Brut et al. The Static Modes: An alternative approach for the treatment of macro and bio-molecular induced-fit flexibility. *Eur. Phys. J. E* 28, 17 (2009)

² M. Brut et al. Toward in Silico Biomolecular Manipulation through Static Modes: Atomic Scale Characterization of HIV-1 Protease Flexibility. *J. Phys. Chem. B* 118, 2821 (2014)

³ M. Brut et al. Systematic characterization of enzyme flexibility and active site stability through Static Modes: Case of Escherichia Coli Dihydrofolate Reductase. *J. Phys. Chem. B* 115, 1616 (2010)

⁴ G. Renvet et al. The electrostatic probe: a tool for the investigation of the A β (1-16) peptide deformations using the Static Modes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 14611 (2011)

P11. A DFT study of the influence of a cathode surface state on its dark current emission

M. Márquez–Mijares^{*,1,2,3}, B. Lepetit^{2,3}, D. Lemoine^{2,3}

¹ Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ave. Salvador Allende, Quinta de los Molinos, La Habana, 10600, Cuba

² Université de Toulouse (UPS), Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité, IRSAMC, F-31062 Toulouse, France

³ CNRS, UMR 5589, F-31062 Toulouse, France

* *mmarquez@instec.cu*

Under high electric field and in ultrahigh vacuum (UHV), electronic emission from a cathode leads to a low intensity current which is a field emission type one often called dark current¹. While such field emission may be sought purposely, it can also be a serious problem, notably in the context of the neutral beam injector systems of the future nuclear fusion power prototypes² (ITER and DEMO) for which long-term maintenance-free injector operations remain highly challenging³.

One well-known method of reducing the intensity of this detrimental dark current is by raising the gas pressure in the UHV cavity⁴. There is however no consensus in the literature on the mechanism leading to this current reduction¹ and thus on how to achieve it in a controlled way in engineering applications. We propose in the present contribution a model which relates the current intensity changes to modifications in the structure of the emitting surface, following gas injection. More specifically, we show how the presence of the gas modifies the carbon adlayer which covers the emitting cathode and thus influences the dark current intensity. Indeed, it is well known that current intensity is related to the work function of the cathode⁵. Using periodic Density Functional Theory, we study the effect of the carbon adlayer on the work function and on the emitting properties of the tungsten or the tungsten carbide (WC) cathodes used in the experiments¹. The presence of a strong surface electric dipole due to the large electronegativity difference between carbon and metal induces important modifications in the work functions. We discuss, between the chemical nature and the morphology of the adlayer, which is the most influent factor on the dark current intensity. As a side issue, we also study the structure of the carbon adlayer as a function of its thickness and analyze possible formation of graphene physisorbed on the cathode.

Mots-clés : field effect electronic emission, work function, periodic density functional theory, adsorption

Références

¹ K. Almaksour, M.J. Kirkpatrick, P. Dessante, E. Odic, A. Simonin, H.P.L. de Esch, B. Lepetit, D. Alamarguy, F. Bayle, and P. Teste, *Phys Rev ST Accel Beams* 17, 103502 (2014).

² R.S. Hemsworth, A. Tanga, and V. Antoni, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 02C109 (2008).

³ A. Simonin, H. de Esch, L. Doceul, L. Christin, F. Faisse, and F. Villecroze, *Fusion Eng. Des.* 88, 1-7 (2013).

⁴ R. V. Latham, *High Voltage Vacuum Insulation: Basic Concepts and Technological Practice* (New-York, 1995).

⁵ E.L. Murphy and R.H. Good, *Phys. Rev.* 102, 1464-1473 (1956).

P12. Etude de l'interaction de pesticides : l'atrazine, la métamitronne et le fenhexamide avec la matière minérale du sol par des méthodes de chimie théorique

B. Belzunces*^{1,2,3}, S. Hoyau^{2,3}, M. Benoit⁴, N. Tarrat⁴, J. Cuny^{2,3}, F. Bessac^{1,2,3}

¹ Université de Toulouse ; INPT ; Ecole d'Ingénieurs de Purpan ; Equipe DINA (Dynamique des INtrants dans les Agroécosystèmes) ; 75, voie du TOEC, BP 57611, F-31076 Toulouse Cedex 03, France ;

² Université de Toulouse ; UPS ; IRSAMC ; Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques ; 118, route de Narbonne ; F-31062 Toulouse, France ; ³ CNRS (UMR 5626) ; F-31062 Toulouse, France ;

⁴ CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - CNRS (UPR 8011) Groupe MC2, 29 rue Jeanne Marvig ; F-31055 Toulouse, France,

**bastien.belzunces@irsamc.ups-tlse.fr*

Quand un pesticide est appliqué au champ, une fraction plus ou moins grande atteint le sol en fonction de plusieurs facteurs. Les substances qui atteignent le sol rencontrent les quatre composants essentiels du sol : sa partie minérale, la solution du sol, la fraction organique et sa partie gazeuse (essentiellement de l'air). Ici nous nous intéressons tout particulièrement à l'interaction avec la partie minérale.

Dans un premier temps, nous avons étudié trois pesticides couramment utilisés, l'atrazine, la métamitronne et le fenhexamide, à l'aide de calculs statiques et dynamiques en employant la DFT (fonctionnelle PBE). Ces composés organiques ont été modélisés en interaction avec des cations échangeables du sol Na^+ et Ca^{2+} . Seuls des calculs statiques en base de gaussiennes ont été effectués sur l'atrazine et ses complexes. Dans le cas de la métamitronne et du fenhexamide, du fait de leur complexité conformationnelle, des études dynamiques en ondes planes ont été réalisées suivies d'optimisations de géométries (calculs statiques en base de gaussiennes).

Dans une deuxième partie, nous avons commencé à modéliser la partie minérale du sol par une surface d'argile. L'argile sélectionnée est une Montmorillonite, principale constituant des argiles gonflantes. L'argile modèle, la pyrophyllite, est constituée de feuillets eux-mêmes formés de trois couches : une couche d'octaèdres (AlO_6) entre deux couches de tétraèdres (SiO_4). Les Montmorillonites de même structure peuvent subir naturellement des substitutions dans chaque couche : Al^{3+} peut être substitué par Mg^{2+} et Si^{4+} par Al^{3+} . Les substitutions sont plus nombreuses dans la couche d'octaèdre. Le déficit de charge résultant de ces substitutions est compensé par l'ajout de cations dans l'espace inter-feuillets. Nous avons construit la Montmorillonite à partir de la pyrophyllite en considérant seulement les substitutions majoritaires (couche octaèdre). Ainsi, nous avons étudié l'interaction de l'atrazine avec la surface de montmorillonite en présence de cations Ca^{2+} . Pour décrire correctement la surface, des calculs de DFT périodique en ondes planes (PBE-D2) ont été effectués sur plusieurs isomères Atrazine- $(\text{Ca}^{2+})_2$ dans différentes orientations par rapport à l'argile. Des calculs similaires seront réalisés sur la métamitronne et le fenhexamide.

Mots-clés : pesticides, atrazine, métamitronne, fenhexamide, argile, pyrophyllite, montmorillonite, dynamique moléculaire, calculs ab initio

Références

¹ F. Bessac, S. Hoyau, Computational and Theoretical Chemistry 1022 (2013) 6 & 966 (2011) 284.

² P. Clausen, W. Andreoni, A. Curioni, E. Hughes, C. J. G. Plummer, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 12293.

³ F. Bessac, S. Hoyau, Computational and Theoretical Chemistry 966 (2011) 284.

⁴ N. Ben Amor, F. Bessac, S. Hoyau, D. Maynau, J. Chem. Phys. 135 (2011) 014101.

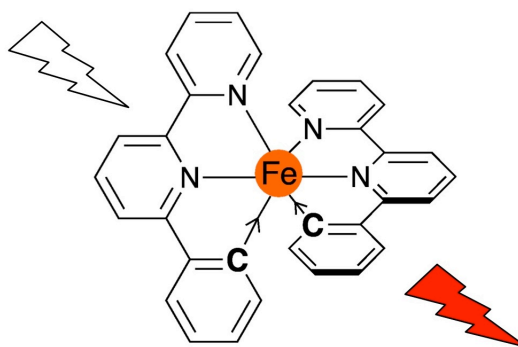
P13. Vers des complexes de fer(II) luminescents ?

Isabelle M. Dixon*, Fabienne Alary, Martial Boggio-Pasqua, Jean-Louis Heully

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR 5626 CNRS/Université Paul Sabatier Toulouse 3

* isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr

De par son abondance et sa non toxicité, le fer pourrait avantageusement remplacer le ruthénium pour de nombreuses applications photophysiques, à condition toutefois de prévenir l'émergence des propriétés magnétiques bien connues pour les complexes de type $[\text{FeN}_6]^{2+}$ ¹. Pour cela il faut déstabiliser les états excités centrés sur le métal (MC), ce qui permettrait de rendre les états excités à transfert de charge (MLCT) exploitables pour du transfert d'électron ou de la luminescence.



Complexe bis(cyclométallé) du fer(II) capable d'absorber la lumière solaire et d'émettre dans l'infrarouge, selon nos calculs DFT

En chimie du ruthénium, les états MC ont été déstabilisés par l'utilisation de ligands à champ fort, bons donneurs d'électrons, tels que les ligands cyclométallants²⁻⁴. Ces complexes de type $[\text{RuN}_5\text{C}]^+$ absorbent mieux la lumière visible que leurs cousins $[\text{RuN}_6]^{2+}$ et ont été testés comme colorants pour des cellules solaires. Dans cette utilisation ils assurent à la fois l'absorption de lumière solaire et le transfert d'électron vers le semiconducteur sur lequel ils sont déposés. Cette stratégie n'ayant pas encore été explorée pour le fer, nous avons réalisé cette étude théorique en amont d'une éventuelle synthèse par des expérimentateurs. Des calculs DFT et TD-DFT nous ont permis de sonder les capacités photophysiques qu'aurait toute une famille de complexes de type $[\text{FeN}_5\text{C}]^+$ ou $[\text{FeN}_4\text{C}_2]$. Après optimisation des états fondamentaux et des états excités d'intérêt (triplets et quintuplets), nous avons pu montrer que deux ligands cyclométallants, placés en *cis* l'un de l'autre, fournissaient une distribution d'états excités favorisant la photophysique et défavorisant le magnétisme, ce qui est extrêmement prometteur⁵⁻⁷. Le complexe représenté ci-dessus devrait ainsi absorber efficacement le spectre solaire et émettre dans l'infrarouge.

Mots-clés : photophysique moléculaire ; structure électronique ; propriétés spectroscopiques ; DFT.

Références

- ¹ Gütllich, P.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.*, 97, 1 (1990).
- ² van Koten *et al.*, *Chem. Commun.*, 1907 (2007); *Inorg. Chem.*, 48, 1887 (2009).
- ³ Hammarström *et al.*, *Inorg. Chem.*, 49, 374 (2010).
- ⁴ Berlinguette *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 256, 1438 (2012); *Dalton Trans.*, 41, 7814 (2012).
- ⁵ Dixon *et al.*, *Inorg. Chem.*, 52, 13369 (2013).
- ⁶ Dixon *et al.*, *Dalton Trans.*, 43, 15898 (2014).
- ⁷ Dixon *et al.*, *Dalton Trans.*, 44, 13498 (2015).

P14. Mise en œuvre d'une implémentation d'un potentiel à transfert de charges dans un code dynamique moléculaire pour l'étude du système Ni-O contenant des défauts de types lacunaires

EH. Megchiche *¹, H. Zenia², C. Mijoule³

¹ Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Université Mouloud Mammeri, BP 17, 15000 Tizi-Ouzou, Algérie

² Laboratoire de Physique Théorique, Université Abderrahmane Mira, Campus de Targa Ouzemour, Béjaïa, Algérie

³ CIRIMAT, CNRS-INP-UPS UMR 5085, ENSIACET, 4, allée Émile Monso, BP 44362, F-31030 Toulouse Cedex 4, France

* *megchiche_elhocine@mail.ummo.dz*

Les alliages à base de nickel sont connus pour leur bonne résistance aux phénomènes d'oxydation et de corrosion, ce qui explique leur utilisation dans de nombreux domaines technologiques tels que l'aéronautique et la production d'énergie. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées sur ce type d'alliages afin d'optimiser leurs performances et leurs durées de vie. Une étude expérimentale assez récente¹ réalisée sur série d'échantillons de nickel oxydés a mis en évidence un processus d'oxydation accéléré qui a été mis en relation avec les défauts natifs ou générés durant le processus d'oxydation. À titre de confirmation ou d'infirmité, nous avons effectué auparavant, des calculs théoriques de type *ab initio* sur le système Ni-O contenant des défauts de type lacunaires tels que les monolacunes et les bilacunes². À l'issue de cette étude nous avons constaté une forte interaction de l'oxygène en solution dans la matrice avec les lacunes. Nous avons alors émis une supposition que ce type d'interaction pourraient bien expliquer les constatations expérimentales et ceci à travers un mécanisme de diffusion de l'oxygène par paire (oxygène-lacunes). Néanmoins, une approche quantique (de type *ab initio*) nécessitera des ressources de calculs importants et voire impossible pour explorer les échelles de l'espace et du temps accessibles au système. Pour des temps de calculs optimaux, la méthode de la dynamique moléculaire s'avère plus à même de relever le défi. Comparativement aux approches quantiques, la précision des résultats issus de cette méthode est étroitement liée à la qualité du potentiel d'interaction utilisé pour la description du système.

C'est dans cette optique que nous proposons dans cette manifestation scientifique de présenter nos résultats de calculs effectués sur le système Ni-O et NiO avec un nouveau potentiel réactif (EAM-CTIP) développé par Zhou et Wadley³ que nous avons implémentés dans le code de calcul LAMMPS et optimisé pour une reproduction satisfaisante du comportement de l'oxygène en solution dans le nickel en présence de lacunes. Les résultats obtenus concernant la stabilité de Ni, NiO et des complexes lacunes-oxygène, sont en bon accord avec d'autres études expérimentales ou théoriques trouvés dans la littérature.

Mots-clés : Oxydation, nickel, dynamique moléculaire, transfert de charges

Références

¹ S. Perusin, PhD Thesis, Paul Sabatier, Toulouse, (2004).

² EH. Megchiche, PhD Thesis, University Paul Sabatier Toulouse III, (2007).

³ S. Perusin, PhD Thesis, Paul Sabatier, Toulouse, (2004).

⁴ X. W. Zhou and H. N. G. Wadley, Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 17, no. 23, p. 3619, (2005)

P15. Etude des effets du désordre configurationnel dans les liquides sur le fractionnement des isotopes du silicium

R. Dupuis¹, M. Benoît², M. Méheut^{*3}

1 DIPC, Paseo Manuel de Lardizabal, 4. 20018 Donostia-San Sebastián, Spain

2 CEMES CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

3 GET, OMP, 14 avenue Edouard Belin 31400 Toulouse, France

* merlin.meheut@get.obs-mip.fr

Méthode de calcul : Le silicium (Si) est un composant de nombreux systèmes géologiques, et des variations légères de sa composition isotopique sont mesurées et utilisées comme marqueurs de processus chimiques globaux, tels l'altération des silicates¹. Les calculs *ab initio* pourraient permettre de comprendre les processus responsables de la composition isotopique en Si des échantillons naturels. Pour cela nous avons exploré les fractionnements liquide-liquide et minéral-liquide du Si à l'équilibre thermodynamique dans le cadre de l'approximation harmonique². L'effet du désordre configurationnel a été évalué en détails. Deux trajectoires de 40ps de H_4SiO_4 (et H_3SiO_4^-)+64 H_2O , à 300K ont été réalisées (code CPMD, fonctionnelle BLYP). Ensuite, appliquant la méthode DFPT³ sur des configurations trempées à 0K, les phonons ont été calculés pour obtenir $\text{In}\beta^{30/28}$ (Liq.). En parallèle, $\text{In}\beta^{30/28}$ (Quartz) a été calculé pour déterminer l'équilibre minéral-liquide.

Effet du désordre configurationnel : Basé sur des configurations différentes extraites des trajectoires, des variations significatives ont été observées sur $\text{In}\beta^{30/28}$ (Liq.). La dispersion calculée est de 0.43‰ (σ , N=10) pour H_4SiO_4 et 0.38‰ (σ , N=10) pour H_3SiO_4^- . Les contributions de toutes les configurations doivent donc être considérées pour calculer les propriétés isotopiques des solutions réelles, désordonnées. Fractionnement isotopique du silicium : La valeur moyenne de $\text{In}\alpha^{30/28}$ (Quartz, H_4SiO_4) = 1.53±0.14‰ (SE, N=10) et $\text{In}\alpha^{30/28}$ (H_4SiO_4 , H_3SiO_4^-) = 1.45±0.16‰ (SE, N=10) ont été calculées à 300K, incluant l'erreur due au désordre. Nous prédisons un fractionnement quartz-liquide positif à 300K, en contradiction avec les données naturelles. Ceci suggère que le fractionnement naturel associé à la précipitation du Si est un processus hors-équilibre. Notamment, un fractionnement significatif est prédit à l'équilibre entre les deux espèces H_4SiO_4 et H_3SiO_4^- , correspondant à un simple échange de protons. Les conséquences sur l'explication du fractionnement du silicium lors de la précipitation seront discutées.

Mots-clés : fractionnement isotopique, physique statistique, DFT, dynamique moléculaire

Références

¹ Opfergelt, C. R. *Geoscience* 344 723-738 (2012)

² Rustad and Bylaska, *JACS* 129 2222-2223 (2007)

³ Clark et al., *Phys. Rev. B* 73 155114 (2006)

Liste des participants

A				
Alary	Fabienne	fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O13-O14-P13
André	Isabelle	iandre@insa-toulouse.fr	LISBP	
Applencourt	Thomas	thomas.applencourt@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O20
Arras	Rémi	remi.arras@cemes.fr	CEMES	O1-O2-P1
B				
Baijot	Vincent	vincent.baijot@laas.fr	LAAS	P5
Bancaud	Aurélien	aurelien.bancaud@laas.fr	LAAS	
Barbe	Sophie	sbarbe@insa-toulouse.fr	LISBP	
Barranco	Manuel	manuel@ecm.ub.edu	Univ. Barcelona	O12
Battaglia	Stefano	stefano.battaglia@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	
Belzunces	Bastien	bastien.belzunces@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	P12
Ben Amor	Nadia	benamor@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O3
Benoit	Magali	magali.benoit@cemes.fr	CEMES	O7-O19-P2-P3-P12-P15
Berthomieu	Dorothee	dorothee.berthomieu@enscm.fr	LPCNO	
Bonnet	Marie-Laure	marielaure.bonnet@ensiacet.fr	CIRIMAT	O4
Bonvoisin	Jacques	jbonvoisin@cemes.fr	CEMES	
Brut	Marie	marie.brut@laas.fr	LAAS	P10
C				
Caffarel	Michel	michel.caffarel@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O20
Calmels	Lionel	calmels@cemes.fr	CEMES	O1-O2-P1
Combe	Nicolas	combe@cemes.fr	CEMES	O7
Connétable	Damien	damien.connetable@ensiacet.fr	CIRIMAT	O10
Cortes	Juan	juan.cortes@laas.fr	LAAS	O12-P6
Cuny	Jérôme	jerome.cuny@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O17-O18-P12
Cusinato	Lucy	cusinato@insa-toulouse.fr	LPCNO	O5
Czaplicki	Georges	cgeorge@ipbs.fr	IPBS	O11
D				
Del Rosal	Iker	idel_ros@insa-toulouse.fr	LPCNO	O5
Dintrans	Boris	boris.dintrans@irap.omp.eu	OMP, CALMIP	O11
Dixon	Isabelle	isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O13-O14-P13
Djafari Rouhani	Mehdi	djafari@laas.fr	LAAS	O8-O9-P5-P7-P8-P10
Drouet	Christophe	christophe.drouet@ensiacet.fr	CIRIMAT	O6
Ducéré	Jean-Marie	jmducere@laas.fr	LAAS	P5-P7
Dufaure-Lacaze	Corinne	corinne.dufaure@ensiacet.fr	CIRIMAT	O4
E				
Escriba	Christophe	christophe.escriba@laas.fr	LAAS	
F				
Fede	Pascal	pascal.fede@imft.fr	IMFT	
Fenouillet	Xavier	xavier.fenouillet@cemes.fr	CEMES	P2
G				
Garandel	Thomas	thomas.garandel@cemes.fr	CEMES	O1
Geoffroy	Sandrine	geoffroy@insa-toulouse.fr	LMDC	
Gerber	Iann	igerber@insa-toulouse.fr	LPCNO	O16
Grellier	Mary	grellier@lcc-toulouse.fr	LCC	
Guilhat	Mathilde	mathilde.guilhat@laas.fr	LAAS	O9-P8-P9
H				
Heitz	Marie-Catherine	heitz@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	
Hémeryck	Anne	anne.hemeryck@laas.fr	LAAS	O8-O9-P8-P9
Heully	Jean-Louis	j.l-heully@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O13-O14-P13
Hoyau	Sophie	sophie.hoyau@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	P12

J				
Jay	Antoine	antoine.jay@isae.fr	ISAE	P4
Jolibois	Franck	franck.jolibois@univ-tlse3.fr	LPCNO	
K				
Kefalidis	Christos	kefalidi@insa-toulouse.fr	LPCNO	
Korchagina	Kseniia	kseniia.korchagina@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O17-O18
L				
Landa	Georges	georges.landa@laas.fr	LAAS	P9-P10
Legendre	Dominique	legendre@imft.fr	IMFT	
Leichle	Thierry	thierry.leichle@laas.fr	LAAS	
Lepetit	Bruno	bruno.lepetit@irsamc.ups-tlse.fr	LCAR	P11
Lepetit	Christine	christine.lepetit@lcc-toulouse.fr	LCC	
M				
Mangaud	Etienne	etienne.mangaud@irsamc.ups-tlse.fr	LCAR	O15
Megchiche	El Hocine	megchiche_elhocine@mail.ummt0.dz	LCPQ/UMMTO	P14
Méheut	Merlin	merlin.mehout@get.omp.eu	GET	O19-P15
Meier	Christoph	chris@irsamc.ups-tlse.fr	LCAR	O15
Migaou	Amani	amani.migaou@laas.fr	LAAS	P9
Molloy	Kevin	kmolloy@laas.fr	LAAS	O12
N				
Nguyen	Van Bac	nguyen@cemes.fr	CEMES	P3
P				
Phuong	Mai Dinh	dinh@irsamc.ups-tlse.fr	LPT	
Poteau	Romuald	romuald.poteau@univ-tlse3.fr	LPCNO	O5
Pradines	Barthélémy	barthelemy.pradines@cemes.fr	CEMES	O2
R				
Renon	Nicolas	nicolas.renon@univ-tlse3.fr	CALMIP	O11
Rodriguez	Sarah	sarah.rodriguez@irap.omp.eu	IRAP	
S				
Salles	Nicolas	nicolas.salles@laas.fr	LAAS	O8
Sanz Garcia	Juan	sanz@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O14-P13
Scemama	Anthony	scemama@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O13
Simon	Aude	aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O17-O18
Stigliani	Jean-Luc	jean-luc.stigliani@lcc-toulouse.fr	LCC	
Suaud	Nicolas	suaud@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ	O3
T				
Tarrat	Nathalie	nathalie.tarrat@cemes.fr	CEMES	O7-P2-P12
Teillet	Jeffrey	teillet.jeffrey@gmail.com	UPS	
Tichauer	Ruth	rhtichauer@laas.fr	LAAS	P10
Tristant	Damien	tristant@insa-toulouse.fr	LPCNO	O16
V				
Verdier	Jérôme	verdier@insa-toulouse.fr	LMDC	

Liste des Laboratoires Participants

**CALMIP Calcul en Midi Pyrénées**

Espace Clément ADER, 3 rue Caroline Aigle, 31400 TOULOUSE
<https://www.calmip.univ-toulouse.fr/spip/>

**CEMES Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales**

29, rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4
<http://www.cemes.fr/>

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

4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 4
<http://www.cirimat.cnrs.fr>

**GET Géosciences Environnement Toulouse**

UMR 5563 CNRS / UR 234 IRD / UPS, 14, avenue Édouard Belin, 31400 Toulouse
<http://www.get.obs-mip.fr>

**IMFT Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse**

2 Allées du Pr Camille Soula, 31400 Toulouse
<http://www.imft.fr/>

**IPBS Institut de Pharmacologie et de Biologie Structurale**

BP64182, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4
<http://www.ipbs.fr/?lang=en>

**LCAR Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité**

Université Paul Sabatier - Bât. 3R1b4, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 09
<http://www.lcar.ups-tlse.fr>

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

7 Avenue du Colonel Roche, BP 54200, 31031 Toulouse cedex 4
<https://www.laas.fr/public/fr>

**LCPQ Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques**

Université Paul Sabatier - Bat. 3R1b4 - 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09
<http://www.lcpq.ups-tlse.fr>

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

**LCC Laboratoire de Chimie de Coordination**

205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse cedex 4
<http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/>

**LISBP Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés**

UMR INSA/CNRS 5504 UMR INSA/INRA 792, 135 Avenue de Ranguetil, 31077 Toulouse cedex 4
<http://www.lisbp.fr/fr/index.html>

**LMDC Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions**

INSA-UPS Génie Civil, 135, Avenue de Ranguetil, 31077 Toulouse cedex 4
<http://www-lmdc.insa-toulouse.fr/acceuil.php>

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

INSA 135 avenue de Ranguetil, 31077 Toulouse cedex 4
<http://lpcno.insa-toulouse.fr>

**LPT Laboratoire de Physique Théorique**

Université Paul Sabatier - Bat. 3R1b4 - 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09
<http://www.lpt.ups-tlse.fr>

**IRAP Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie**

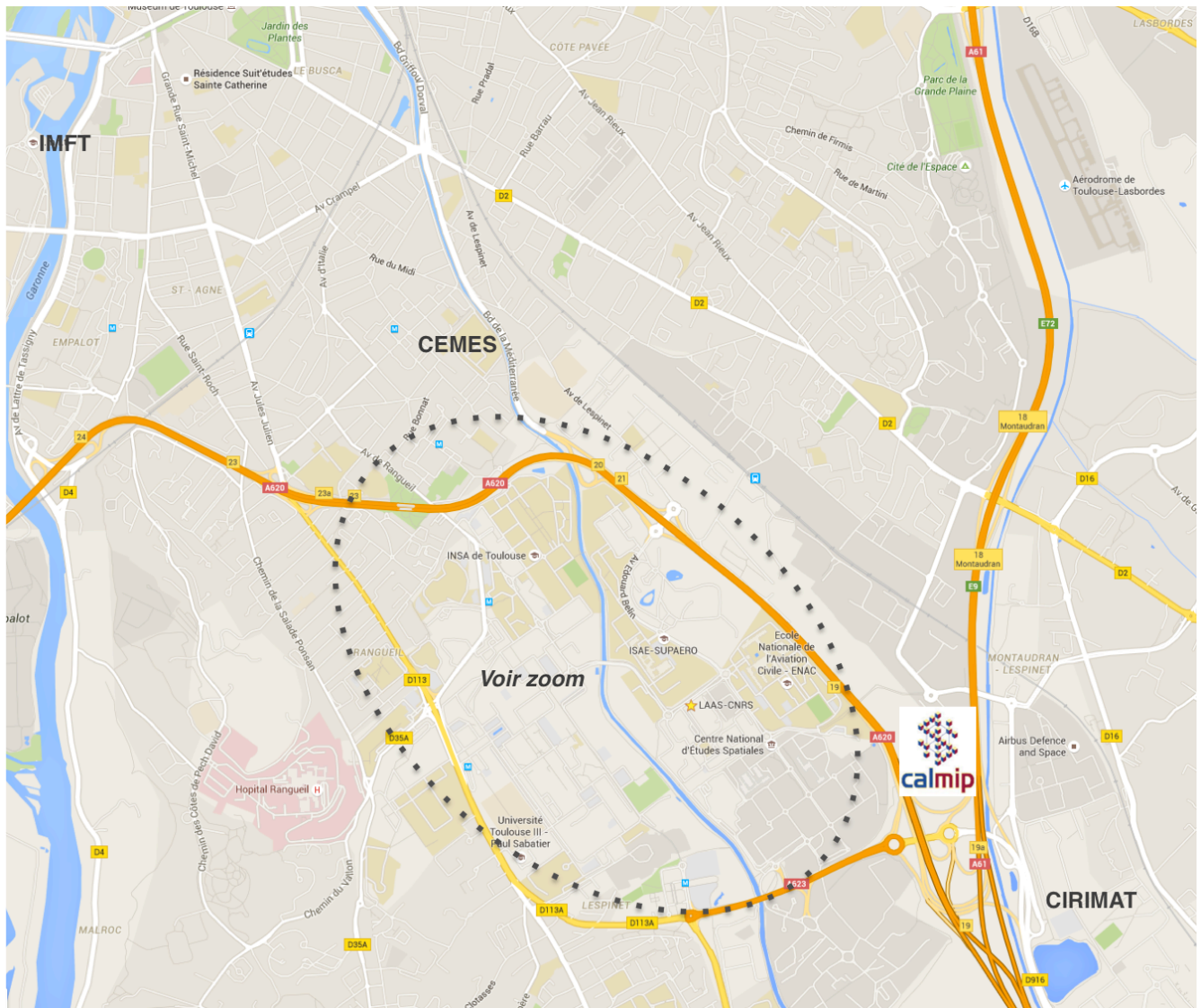
9, avenue du Colonel Roche, BP 44346 - 31028 Toulouse cedex 4
<http://www.irap.omp.eu>

**ISAE Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace**

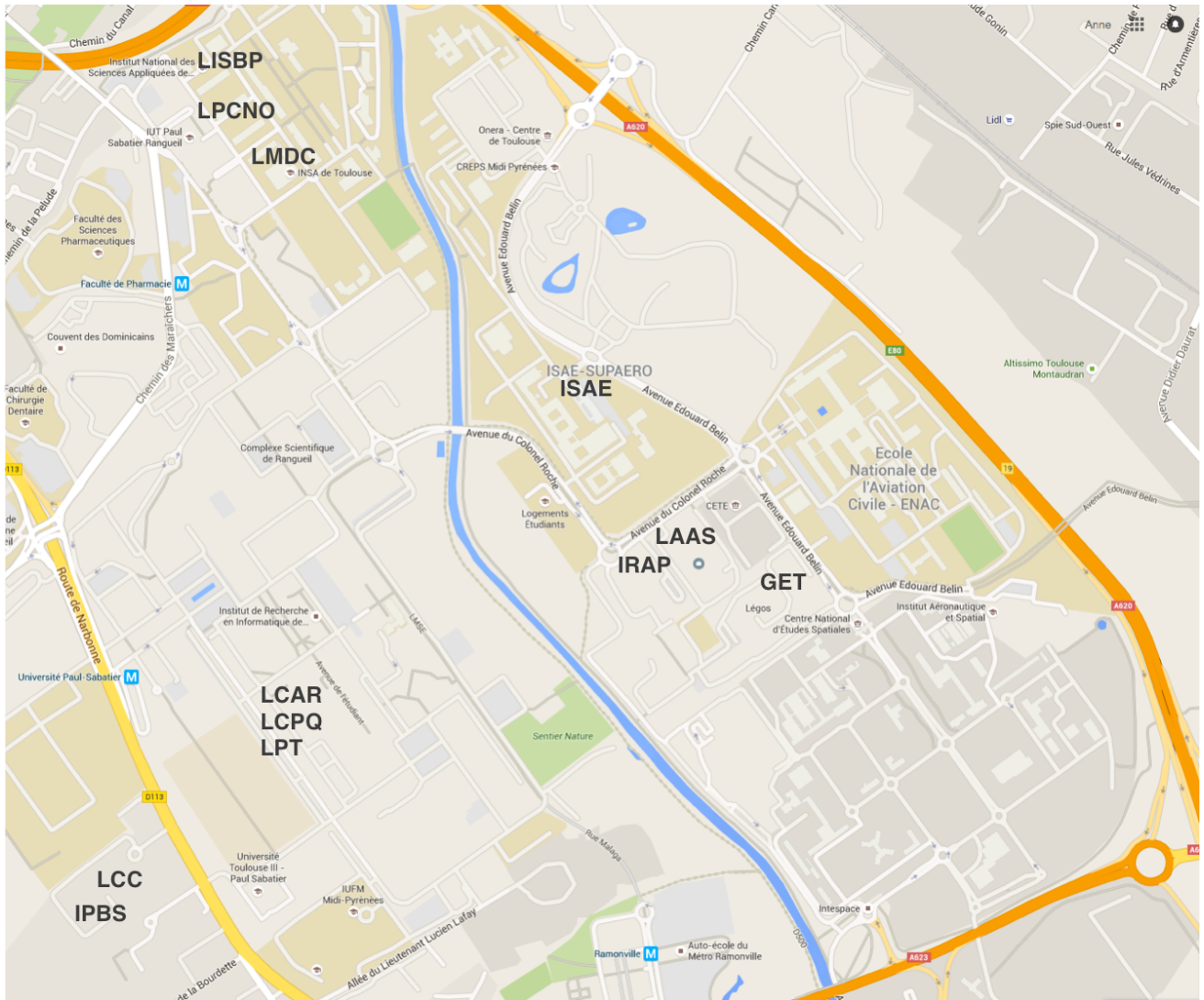
10, avenue Édouard-Belin, BP 54032 - 31055 Toulouse cedex 4
<http://www.isae.fr>

Situation Géographique des Laboratoires participants

Plan large



Campus - Université Paul Sabatier – Toulouse III



Jeudi 5 novembre

Session d'ouverture

8:50 Introduction aux Journées TouCAM
A. Hémerlyck, M. Brut (LAAS)

Moderateur Marie Brut

9:00 **O11. Présentation du Mésocentre CALMIP**
N. Renon, B. Dintrens (CALMIP)

9:40 Présentation des Labos du Paysage Toulousain

10:20 *Pause Café*

Session 1. Magnétisme

Moderateur Yann Gerber

10:40 Présentation des Labos du Paysage Toulousain

11:00 **O1. Electronic structure of the Co(0001)/MoS₂ interface from 1st principles investigations**
T. Garandel (CEMES)

11:20 **O2. Structure électronique et propriétés magnétiques d'alliages d'Heusler demi-métalliques**
B. Pradines (CEMES)

11:40 **O3. Étude théorique des propriétés magnétiques**
N. Suaud (LCPQ)

12:00 Présentations Flash Posters

12:30 *Buffet – Session Posters*

Session 2. Surfaces

Moderateur Anne Hémerlyck

14:00 **O12. TDDFT dynamics of atomic impurities in ⁴He nanodroplets at zero temperature**
M. Barranco (Univ. Barcelona)

14:40 **O4. Etudes expérimentale et théorique des mécanismes d'action d'inhibiteurs de corrosion localisée de l'aluminium**
M.-L. Bonnet (CIRIMAT)

15:00 **O5. Ab Initio thermodynamics of surface properties of ruthenium and rhenium nanoparticles**
L. Cusinato (LPCNO)

15:20 **O6. Identification de besoins en méthodes numériques pour l'exploration de la réactivité de surface d'apatites biominétiques : adsorption de nucléotides et autres (bio)molécules d'intérêt**
C. Drouot (CIRIMAT)

15:40 *Pause Café*

Session 3. Interfaces

Moderateur Lionel Calmels

16:10 **O7. Effects of strain state and shell thickness on the properties of Fe@Au: core-shell nanoparticles: A DFT study**
M. Benoit (CEMES)

16:30 **O8. Coupling Activation Relaxation Technique to first principles calculations: a new way to understand the growth of silica on silicon**
N. Sallès (LAAS)

16:50 **O9. Etude multi-niveaux des premières étapes du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'aluminium (111):**

DFT et Monte Carlo cinétique
M. Guiliat (LAAS)

17:10 **O10. First-principles study and thermodynamic model of vacancy-hydrogen clusters in nickel**
D. Cornetière (CIRIMAT)

Vendredi 6 novembre

Session 4. Systèmes Biologiques

Moderateur Marie Brut

9:00 **O13. Chimie quantique et parallélisme massif**
A. Soemama (LCPQ)

9:40 **O11. NMR Structure and Dynamics of the Agonist Dynorphin Peptide Bound to the Human Kappa Opioid Receptor**
G. Czaplinski (IPBS)

10:00 **O12. Characterizing Energy Landscapes of Small Peptides**
K. Molloy (LAAS)

10:20 *Pause Café*

Session 5. Transfert d'électrons

Moderateur Corinne Dufraye

10:40 **O13. Modélisation des états excités pour l'étude de la photochimie**
J.-L. Heully (LCPQ)

11:00 **O14. Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle**
J. Sanz Garcia (LCPQ)

11:20 **O15. Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds**
E. Mangaud (LCAR)

11:40 **O16. Doping mechanism and electronic transport of polyiodide molecules adsorbed on carbon-based systems**
D. Tristant (LPCNO)

12:00 *Buffet – Session Posters*

Session 6. Dynamique

Moderateur Fabienne Alary

14:00 **O17. Applications de la méthode DFTB à l'étude d'agrégats moléculaires : simulations à température finie**
A. Simon (LCPQ)

14:20 **O18. Caractérisation structurale, thermodynamique et dynamique d'agrégat de molécule d'eau contenant des espèces sulfureuse**
K. Korchiagina (LCPQ)

14:40 **O19. Prédiction théorique du fractionnement isotopique appliquée aux sciences de la Terre**
M. Méhaut (GET)

15:00 **O20. Calculs d'interaction de configuration et Monte Carlo quantique : présentation des codes QUATUM PACKAGE et QMC=CHEM**
T. Applencourt (LCPQ)

15:20 *Conclusion*