



Désactivation des états excités de modèles de protéines : simulations de dynamique non-adiabatique et méthodes ab initio

Spécialité Physique moléculaire

Niveau d'étude Bac+4/5

Formation Ingenieur/Master

Unité d'accueil [LIDYL/SBM](#)

Candidature avant le 03/04/2020

Durée 4 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [BRENNER Valerie](#)

+33 1 69 08 37 88

valerie.brenner@cea.fr

Résumé

Ce stage porte sur la caractérisation des mécanismes de désactivation d'états excités de modèles de protéines, des peptides protégés, et plus particulièrement, la détermination pour de tels systèmes des performances d'une méthode de chimie quantique dédiée au calcul des états excités.

Sujet détaillé

Dans les protéines, les états excités peuplés par l'absorption UV bénéficient de mécanismes de désactivation d'importance majeure pour la photostabilité de ces espèces. Ces processus, souvent ultrarapides, offrent un moyen rapide et efficace de dissiper l'excitation électronique sous forme de vibration, évitant ainsi les réactions photochimiques conduisant généralement à des dommages structurels susceptibles d'affecter la fonction biologique du système. Notre connaissance de ces processus qui contrôlent la durée de vie de l'état excité peut être approfondie à travers une modélisation précise des surfaces d'énergie potentielle des états excités de modèles de ces systèmes. Une méthode performante pour cette modélisation est la méthode « Coupled Cluster » d'ordre 2 (CC2).^{1,2} Cependant, cette méthode s'avère difficilement applicable à des systèmes de grande taille pour des raisons de temps de calculs et dans les simulations de dynamique non-adiabatique pour des problèmes de convergence. L'objectif principal de ce stage est donc de tester sur une série de peptides protégés les performances d'une méthode de chimie quantique alternative à cette méthode, la méthode ADC(2) (Algebraic Diagrammatic Construction through second order).³ Ce sujet est en lien directe avec des expériences de spectroscopies menées dans l'équipe, expériences utilisant les récents développements des techniques expérimentales de spectroscopie en phase gazeuse.

[1] W. Y. Sohn, V. Brenner, E. Gloaguen and M. Mons, Local NH- π interactions involving aromatic residues of proteins: influence of backbone conformation and $\pi\pi^*$ excitation on the π H-bond strength, as revealed from studies of isolated model peptides. PCCP 2016, 18, 29969.

[2] N. Ben Amor, S. Hoyau, D. Maynau and V. Brenner, Low-lying excited states of models proteins: Performances of the CC2 method versus MRCI methods. J. Chem. Phys 2018, 148, 184105.

[3] (a) J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization

propagator. Physical Review A. 1982, 26, 2395. (b) A. B. Trofimov and J. Schirmer, An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra. Journal of Physics B. 1995, 28, 2299.

Mots clés

Calcul d'états excités, Méthodes « Coupled Cluster », Dynamique non-adiabatique

Compétences

Au cours du stage, le candidat se formera aux méthodes de calculs d'états excités ainsi qu'à l'utilisation de logiciels de chimie quantique : Turbomole (Méthodes CC2 et ADC(2)) et NEWTON-X (Simulations de dynamique non-adiabatique).

Logiciels

Station de travail locales et Supercalculateurs Nationaux

Excited states deactivation in model proteins chains: Non-adiabatic dynamics and ab initio methods

Summary

This internship focuses on the characterization of the deactivation excited states mechanisms in model proteins chains, capped peptides, and in particular, the determination of the performances for such systems of a quantum chemistry method dedicated to the excited states computation.

Full description

The proteins are endowed with mechanisms of excited-state deactivation following UV absorption. These mechanisms are of major importance for the photochemical stability of these species since they provide them a rapid and efficient way to dissipate the electronic energy in excess into vibration, thus avoiding photochemical processes to take place and then structural damages which affect the biological function of the system. In this context, an efficient modelling of the potential energy surfaces of excited states of model proteins should lead to better understanding the photophysical phenomena involved in the deactivation mechanisms. An efficient method for this modeling is the "Coupled Cluster" method of order 2 (CC2).^{1,2} However, this method is difficult to apply for large systems due to very long computation times and in non-adiabatic dynamics simulations for convergence problems. The main objective of this internship is then to test on a series of model proteins, capped peptides, the performances of an alternative quantum chemistry method to treat excited states, the ADC (2) method (Algebraic Diagrammatic Construction through Second Order).³ This theoretical work will be backed up by key gas phase experiments performed in the team, experiments using recent development of the spectroscopic techniques in gas phase.

[1] W. Y. Sohn, V. Brenner, E. Gloaguen and M. Mons, Local NH- π interactions involving aromatic residues of proteins: influence of backbone conformation and $\pi\pi^*$ excitation on the π H-bond strength, as revealed from studies of isolated model peptides. PCCP 2016, 18, 29969.

[2] N. Ben Amor, S. Hoyau, D. Maynau and V. Brenner, Low-lying excited states of models proteins: Performances of the CC2 method versus MRCI methods. J. Chem. Phys 2018, 148, 184105.

[3] (a) J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization propagator. Physical Review A. 1982, 26, 2395. (b) A. B. Trofimov and J. Schirmer, An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra. Journal of Physics B. 1995, 28, 2299.

Keywords

Excited states computation, Coupled Cluster methods, Non-adiabatic dynamics

Skills

During the course, the candidate will be trained in methods calculating excited states as well as to use quantum chemistry softwares: Turbomole (CC2 and ADC(2) methods) and NEWTON-X (Non-adiabatic dynamics).

Softwares

Station de travail locales et Supercalculateurs Nationaux



Films minces multifonctionnels pour la transition énergétique et l'opto-spintronique à base de BaTiO₃ dopé azote.

Spécialité Physique des matériaux

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil [SPEC/LNO](#)

Candidature avant le 30/04/2020

Durée 5 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [BARBIER Antoine](#)

+33 1 69 08 39 23

antoine.barbier@cea.fr

Résumé

L'objectif de ce stage est d'élaborer des couches minces epitaxiées d'oxynitrides BaTi(OxN_{1-x})₃ par épitaxie par jets moléculaires assistée de plasmas azote et oxygène atomiques : un matériau ferroélectrique sensible au spectre solaire. On procédera par dopage de films de BaTiO₃ dont les conditions de croissance sont déjà parfaitement maîtrisées au laboratoire CEA/SPEC. On étudiera le potentiel d'application de ces films pour la photoélectrolyse de l'eau et/ou l'opto-spintronique au laboratoire et potentiellement au C2N et au synchrotron-SOLEIL.

Sujet détaillé

La transition énergétique requiert le développement de nouveaux matériaux dédiés, en particulier, à la production d'énergie propre et/ou permettant des économies d'énergie dans les systèmes électroniques. Dans ce cadre, les oxynitrides constituent une classe de matériaux pertinents. Parmi ceux-ci, les composés ferroélectriques sont particulièrement bien adaptés pour réaliser des capteurs opto-spintronique et pour la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau. L'insertion d'azote, moins électronégatif que l'oxygène, dans le réseau d'un oxyde engendre une augmentation du caractère covalent des liaisons chimiques. Cela se traduit par une diminution de la valeur du gap optique E_g et donc par une modification des propriétés d'absorption du composé. On s'attend également à des nouvelles propriétés de transport induite par le dopage par l'azote. La réalisation de films minces monocristallins d'oxynitrides est cependant délicate et a été peu étudiée à ce jour.

Nous allons explorer la possibilité de moduler les propriétés de couches minces d'oxydes de titanate de Baryum, BaTiO₃, ferroélectriques dont nous maîtrisons déjà la croissance par l'adjonction d'un plasma azote durant la croissance. Idéalement, on s'attachera à quantifier le ratio entre la perte de ferroélectricité et le gain de l'activité en tant que photoanode dans la photoélectrolyse de l'eau. Nous étudierons également l'influence de la lumière sur les propriétés. Enfin, si le temps le permet nous déposerons une couche magnétique sur le film d'oxynitride afin d'étudier l'influence du dopage azote sur les propriétés magnétiques. On pourra également envisager des mesures en diffraction des rayons X pour caractériser les matériaux élaborés sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL et des mesures ferroélectriques après lithographie au C2N.

Contacts : BARBIER Antoine, +33 1 69 08 39 23, antoine.barbier@cea.fr
Autres chercheurs impliqués : H. Magnan, S. Matzen (C2N), J.-B. Moussy et C. Mocuta (Synchrotron-SOLEIL) - Le stage repose sur une collaboration CEA, C2N, SOLEIL.

Mots clés

Oxynitrures, épitaxie par jets moléculaires, ferroélectricité, synchrotron, lithographie

Compétences

Le (la) candidat(e) abordera les techniques d'ultra-vide associées à la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'oxygène et azote. On utilisera la diffraction des électrons rapides (RHEED), la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la photoémission des niveaux de coeur (XPS), la microscopie en champ proche (PFM), la microscopie électronique de basse énergie (LEEM), la caractérisation des films sur le banc de photoelectrolyse et éventuellement les mesures magnétiques (VSM), de la lithographie (au C2N) et la diffraction des rayons X.

Logiciels

N doped BaTiO₃ multifunctional thin films for opto-electronics and energy transition

Summary

The objective of the internship is to grow thin BaTi(O_xN_{1-x})₃ oxynitride films by oxygen and nitrogen plasma assisted molecular beam epitaxy: a visible light sensitive ferroelectric material. We will proceed by nitrogen doping of BaTiO₃ for which the growth conditions are perfectly mastered in the CEA/SPEC laboratory. Potential application to water-splitting and/or opto-spintronics will be studied in the laboratory and potentially at C2N and at synchrotron-SOLEIL.

Full description

Novel materials are required within the energy transition framework, in particular to produce clean energy and/or reduce electronic device consumption. Within this context oxynitrides are a relevant class of materials. The ferroelectric ones are very well suited to realize opto-spintronic sensors or electrode materials for hydrogen production through solar water splitting. The insertion of nitrogen, less electronegative than oxygen, into the lattice of an oxide causes an increase in the covalent nature of the chemical bonds. This leads to a decrease of the optical gap, E_g , value and thus in a modification of the absorption properties of the compound as well as doping by charge carriers making it possible to envisage new transport properties. The production of single crystalline thin oxynitride films is however challenging and has been little studied to date.

We will explore the possibility of modulating the properties of thin films of barium titanate, BaTiO₃, a ferroelectric oxide. Its growth conditions are already well mastered and we will proceed by the addition of nitrogen plasma during growth. Ideally, the ratio between the loss of ferroelectricity and the gain of activity as a photoanode in the photoelectrolysis of water will be quantified. The influence of visible light on the structures will be studied. If possible we will deposit a magnetic layer and study the influence of the N doping on the magnetic properties. X-ray diffraction measurements may be used to characterize the material developed on the DiffAbs beamline at the SOLEIL synchrotron as well as ferroelectric measurements on patterned samples at C2N.

Contacts: BARBIER Antoine, +33 1 69 08 39 23, antoine.barbier@cea.fr

Additional implicated researchers: H. Magnan, S. Matzen (C2N), J.-B. Moussy and C. Mocuta (Synchrotron-SOLEIL) - The internship relies on a CEA, C2N, SOLEIL collaboration.

Keywords

Oxynitrides, molecular beam epitaxy, ferroélectricité, synchrotron, lithography

Skills

The candidate will address the UHV techniques associated with the growth by molecular beam epitaxy. The techniques that will be used are Reflexion High Energy Electron Diffraction (RHEED), Auger Electron Spectroscopy (AES), Photoemission core level spectroscopy (XPS), Piezo Force Microscopy (PFM), Low Energy Electron microscopy (LEEM), a photoelectrocatalytic water-splitting setup, and eventually magnetic measurements (VSM), lithography (at C2N) and X-ray diffraction.

Softwares



Temps de tunneling électronique et ses fluctuations

Spécialité Physique de la matière condensée

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil [SPEC/GNE](#)

Candidature avant le 30/05/2020

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [ALTIMIRAS Carles](#)

+33 1 69 08 72 35

carles.altimiras@cea.fr

Autre lien <https://nanoelectronicsgroup.com/>

Résumé

Nous nous proposons de mesurer "in-situ" les fluctuations temporelles de la charge portée par des électrons se trouvant sous un barrière de potentiel par effet tunnel.

Sujet détaillé

Défiant notre intuition usuelle, l'effet tunnel quantique fascine les physiciens depuis des décennies. Très vite après sa découverte, s'est posé la question de savoir combien de temps les particules passent sous la barrière classiquement interdite. Malgré sa simplicité, une telle question est mal définie en termes d'observables quantiques et n'admet pas de réponse unique, entraînant ainsi au cours des dernières décennies un ensemble de définitions différentes correspondant à divers scénarios.

Suite à une proposition de Büttiker & collaborateurs [1], cette question sera abordée en considérant une observable bien définie : la mesure du spectre des fluctuations temporelles du nombre de particules résidant dans la barrière classiquement interdite. L'idée est d'exploiter un système de gaz d'électrons 2D dans un semi-conducteur, dans lesquels des portes métalliques couplées électrostatiquement peuvent être utilisées pour générer la barrière de potentiel électrostatique sur laquelle les électrons sont dispersés (contact à point quantique). Ces mêmes portes peuvent être également utilisées pour mesurer de façon indirecte les fluctuations de charge, fonction du nombre d'électrons de tunnel résidant sous la barrière.

Malgré sa simplicité conceptuelle, la mise en œuvre d'un tel scénario est une tâche délicate, car elle nécessite la collecte d'un signal radiofréquence (RF) de très faible amplitude, émis par une source d'impédance de sortie très élevée dans un réfrigérateur à dilution (T

Mots clés

Transport quantique, effet tunnel

Compétences

Mesures électriques DC et radiofréquences ultra-bas bruit design microondes. - Fabrication en salle blanche de circuit semiconducteurs nano-structurés - cryogénie

Logiciels

Electron tunneling time and its fluctuations

Summary

We will measure the charge time-fluctuations of electrons trapped within a potential barrier by the tunneling effect.

Full description

Challenging our classical intuition, quantum tunneling has fascinated physicists for decades. Very soon after its discovery, it raised the question of how much time do particles spend under the classically forbidden barrier. Despite its simplicity, such a question is ill defined in terms of quantum observables and does not admit a single answer, thus triggering over the past decades a bunch of different definitions corresponding to different (though) scenarios.

Following a proposal of Büttiker & collaborators [1], we will address this question from the perspective of a well-defined observable: that is, measuring the spectrum of time fluctuations of the number of particles residing within the classically forbidden barrier. The idea is to exploit semiconducting 2D electron gases where electrostatically coupled metallic gates not only can be used to generate the electrostatic potential barrier upon which the electrons are scattered (a Quantum Point Contact), but could be used as well to collect the mirror influence-charges fluctuating in response to the tunneling electrons residing beneath the gate. Despite its conceptual simplicity, implementing such a scenario is a formidable task since it demands collecting a tiny radiofrequency (RF) signal emitted by a huge output-impedance source in a sub-Kelvin (dilution) refrigerator. We will build upon the group's expertise in RF design and ultra-low noise measurements in cryogenic environments in order to overcome this challenge, notably implementing recently developed high impedance RF matching circuits allowing us to efficiently collect the signal into a RF detection chain.

The student will participate to the radiofrequency design of the samples, to their fabrication in a clean-room environment, and to their measurement exploiting low noise measurement techniques both in the near DC and the few GHz range. He will become familiar with sub-Kelvin cryogenic techniques as well.

References:

[1] Pedersen, van Langen, and Büttiker, Phys. Rev. B 57, 1838 (1998).

Keywords

Quantum transport, tunneling effect

Skills

Ultra-low noise DC and RF electrical measurements microwave design - Clean-room fabrication of nanostructured semiconducting circuits - Cryogenics

Softwares