# AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Madame Julia ATTARD**

Candidate au Doctorat de Chimie physique,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :
*Étude par simulation moléculaire des propriétés photo physique de chlorophylles en phase gazeuse*

Dirigée par Monsieur PHILIPPE CARBONNIERE et Monsieur Aurélien DE LA LANDE

le 16 septembre 2025 à 14h00
Lieu : 310 Rue Michel Magat, Laboratoire ICP, Université Paris-Saclay, 91400 Orsay
Salle : Magat

## Composition du jury :

| | | |
|---|---|---|
| M. Philippe CARBONNIERE, Professeur des universités | Université de Pau et des Pays de l'Adour | Directeur de thèse |
| M. Aurélien DE LA LANDE , Directeur de recherche CNRS | Université Paris-Saclay | Co-directeur de thèse |
| M. Eric BREMOND, Maître de conférences HDR | Université Paris Cité | Rapporteur |
| Mme Aude SIMON, Directeur de recherche CNRS | Université de Toulouse | Rapporteure |
| M. Nicolas CHERON, Chargé de recherche CNRS | École Normale Supérieure | Examinateur |
| Mme Tzonka MINEVA, Directeur de recherche CNRS | Université de Montpellier | Examinatrice |

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

de Madame Julia ATTARD

**Mots-clés :** Chimie théorique, Dynamique, Spectre UV-vis, Chlorophylle, Pheophytine

**Résumé :**

Les chlorophylles jouent un rôle central dans les processus de conversion de l'énergie lumineuse lors de la photosynthèse. Cette thèse explore, à travers des approches computationnelles avancées et en collaboration avec des données expérimentales, les propriétés structurales et photophysiques de la chlorophylle a et de la phéophytine a, à l'état neutre et anionique, en phase gazeuse. Nous présentons d'abord les méthodes de chimie quantique utilisées pour étudier les structures, indépendamment et dépendamment du temps. Cela inclut la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ses variantes auxiliaires (ADFT, TD-ADFT), une méthode paramétrée (SCC-DFTB), ainsi qu'une méthode semi-empirique (PM6-DH2). Les méthodes d'échantillonnage conformationnel, telles que la dynamique moléculaire classique et le tempering parallèle (PTMD), sont également détaillées, ainsi que les techniques de clustering (K-means, HDBSCAN, Yacare) utilisées pour l'analyse. L'étude appliquée commence par une analyse conformationnelle complète des formes neutres, incluant explicitement la chaîne phytyl, qui joue un rôle structurant important via des interactions intramoléculaires. L'étude des énergies de déprotonation permet d'identifier les sites préférentiels de déprotonation, tandis que l'ajout d'une molécule de méthanol sur l'anion révèle des effets structuraux liés à la régiosélectivité de l'interaction. Une analyse approfondie est ensuite menée sur la chlorophylle a anionique déterminé préalablement. Une base de données conformationnelle est construite à partir des trajectoires dynamiques et exprimée en coordonnées sphériques. Les méthodes de classification appliquées permettent d'isoler plusieurs conformations typiques, sur lesquelles sont réalisés des calculs de spectroscopie UV-Vis par TD-DFT. Les spectres obtenus sont confrontés a la problématique expérimentale d'élargissement des bandes en fonction des conformations. Cette comparaison permet d'interpréter la structure fine observée comme dépendante des conformations de a chaîne phytyl. Une analyse orbitale des transitions apporte un éclairage sur les variations d'intensité et de position des bandes selon la géométrie moléculaire. Enfin, le dernier chapitre aborde le dichroïsme circulaire électronique (ECD). Une implémentation spécifique, basée sur les moments dipôle magnétique et dipole électrique, est développée dans le cadre TD-ADFT. Cette approche est validée par comparaison aux résultats obtenus avec ORCA. Une application préliminaire est proposée pour explorer la sensibilité du signal ECD à la conformation. Cette thèse propose ainsi une approche intégrée alliant dynamique moléculaire, analyse de données et calculs de spectroscopie pour relier structures et propriétés optiques des chlorophylles. Elle met en lumière l'importance des effets conformationnels dans l'élargissement spectral en phase gazeuse, dans un contexte isolé de toute interaction solvatante.